

**ATOMLARIN VE MOLEKÜLLERİN NİAI YÜZEYLERİNE
TUTUNMASININ YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ**

Meryem EVECEN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2010

ANKARA

Meryem EVECEN tarafından hazırlanan “Atomların ve Moleküllerin NiAl Yüzeylerine Tutunmasının Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile İncelenmesi” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU
Fizik Anabilim Dalı, ODTÜ
Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Bora ALKAN
Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 08/07/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Meryem EVECEN

**ATOMLARIN VE MOLEKÜLLERİN NiAl YÜZEYLERİNE
TUTUNMASININ YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Meryem EVECEN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2010**

ÖZET

Bu çalışmada, O, S, H, OH, SH, H₂O ve H₂S'nin NiAl(110)-(2x2) yüzeyi üzerinde tutunma enerjileri ve taban durumundaki yapıları atomik boyutta incelenmiştir. Hesaplamalar, psüdotansiyel ve yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanmaktadır. Moleküllerin yüzey üzerindeki tutunma noktaları ile uyumlu bir şekilde S ve H için tutunma noktası olarak 2Ni-Al ve O için de 2Al-Ni noktası bulunmuştur. İncelenen atom ve moleküllerin NiAl(110) yüzeyine tutunmasının reaksiyon yolu hesabı olan NEB (The Nudged Elastic Band) şekline bakılmıştır. NEB hesaplamalarında tutunma enerjisinde bir enerji bariyeri gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar önceki deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : Ab initio yöntem, NiAl yüzeyi, NEB, yoğunluk fonksiyoneli teorisi
Sayfa Adedi : 102
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

**INVESTIGATION OF ADSORPTION OF ATOMS AND MOLECULES ON
NiAl SURFACES BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

(PhD Thesis)

Meryem EVECEN

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

July 2010

ABSTRACT

In this study, the details of the atomic structures and total relative energies of the O, S, H, OH, SH, H₂O and H₂S have been atomically investigated on the NiAl(110) surface. Calculations, based on pseudopotentials and density functional theory. With consistent molecules, we find that adsorption site for S and H are found to be at the 2Ni-Al threefold minimum and O is found to be at the 2Al-Ni threefold minimum, respectively. The nudged elastic band (NEB) the reaction paths of adsorption energies has been examined to for atoms and molecules on the NiAl(110) surface. In the NEB calculations of adsorption energies have seen energy barrier. The results have been compared with the previously experimental and theoretical works.

Science Code : 202.1.147

Key Words : *Ab initio* method, NiAl surface, NEB, density functional theory

Page Number: 102

Advisor : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmanın her safhasında manevi desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarak hayat boyu minnettar kalacağımı bildiririm.

Ayrıca, yine çalışmalarım boyunca bana vermiş olduğu her türlü destek özellikle de moral ve motivasyon açısından yardımlarını esirgemeyen bana her aşamada yol gösteren ve bilimsel davranmayı öğrendiğim çok değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e ve sayın Prof. Dr. B. Ziya GÜVENÇ'e teşekkür ederim.

Bu süreçte bana destek olan Doç. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ'ye, çalışma arkadaşlarım Dr. Demet USANMAZ, Yrd. Doç. Dr. Sibel ÖZKAYA ve Arş. Gör. Ceren TAYRAN'a teşekkür ederim. Ayrıca İlnur KARS başta olmak üzere her türlü sıkıntıda yanımda olan ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Yaşantımın her döneminde bana her türlü desteği sağlayan ve her zaman yanımda olan sevgili aileme en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER	4
2.1. Balk (Külçe) Yapılar	4
2.1.1. Kristal yapı.....	4
2.1.2. Balk elektronik seviyeleri	5
2.2. Yarıiletken Yüzeyler.....	7
2.2.1. Tekrar eden katmanlarla yüzey modelleme	7
2.2.2. Katıların enerji bant kuramı.....	9
2.3. Tez Yapısının Özet Sunumu	12
3. TEORİ.....	13
3.1. Temel Problem.....	13
3.2. Elektron-Elektron Etkileşmesi.....	15
3.2.1. Dalga fonksiyonu yaklaşımı.....	16
3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı	18

Sayfa

3.3. Elektron-İyon Etkileşmesi	25
3.3.1. Tüm-elektron metodu.....	26
3.3.2. Potansiyelimsi (psüdotansiyel) metot	28
3.4. Momentum Uzayında Kohn-Sham Denklemleri	31
3.5. İyonik Pozisyona Göre Enerjinin Türevi	34
3.6. Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi.....	36
4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME.....	42
4.1. Metot.....	42
4.2. NiAl ve Ni ₃ Al İkili Alaşımının Atomik ve Elektronik Yapı İncelemesi	44
4.2.1. Örgü sabitinin hesaplanması	44
4.2.2. NiAl (B ₂) balk için atomik ve elektronik yapı incelemesi	47
4.2.3. Ni ₃ Al (L ₁ ₂) balk için atomik ve elektronik yapı incelemesi	49
4.3. NiAl(110) Yüzeyi Üzerinde S, O ve H Atomunun Tutunması	51
4.3.1. O/NiAl(110) adsorpsiyonu.....	54
4.3.2. H/NiAl(110) adsorpsiyonu.....	57
4.2.3. S/NiAl(110) adsorpsiyonu	61
4.3.4. O, H, S/NiAl(110) monolayer kaplama	66
4.4. NiAl(110) Yüzeyinde H ₂ S'nin Tutunması ve Ayrılmasının İlk İlkeler Çalışması.....	80
4.5. NiAl(110)-2x2 Yüzeyinde H ₂ O'nun Tutunması ve Ayrılmasının İlk İlkeler Çalışması.....	75
4.6. NiAl(110)-(2x2) Yüzeyine SH ve OH Tutunması.....	80
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	88

	Sayfa
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. NiAl (B2) ve Ni ₃ Al (L12) yapıları için hesapladığımız ilk dört örgü parametresi ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar. (* ile belirtilenler VASP'ta yapılan çalışmalardır)	45
Çizelge 4.2. Kullanılan elementlerin atom yarıçapı ve elektronegatifliği.	53
Çizelge 4.3. Oksijenin NiAl(110) yüzeyi üzerinde adsorpsiyon noktaları, bağ uzunlukları (d_{O-Al} ve d_{O-Ni}) ve yüzey enerjisi. Parantez içindeki değerler Ref. 108 'den alınmıştır. Adsorpsiyon enerjileri 0,125 ML için hesaplanmıştır	56
Çizelge 4.4. Hidrojenin NiAl(110) yüzeyi üzerinde adsorpsiyon noktaları, yüzey atomundan yüksekliği (d_{H-Al} ve d_{H-Ni}) ve adsorpsiyon enerjisi. Parantez içi Ref [86] den alınmıştır	60
Çizelge 4.5. Kükürtün NiAl(110) yüzeyi üzerinde adsorpsiyon noktaları, bağ uzunlukları (d_{S-Al} ve d_{S-Ni}) ve yüzey enerjisi. Parantez içindeki değerler Carling ve ark. tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır [66]. Adsorpsiyon enerjileri 0.125ML için hesaplanmıştır.....	63
Çizelge 4.6. Artan O, S ve H sayısı için adsorpsiyon enerji (eV) değerleri (Al tepe) 68	
Çizelge 4.7. NiAl(110) yüzeyine H ₂ S molekülünün tutunma enerjisi E_{ads} (eV), H-S bağ uzunluğu r (Å), yüzeydeki Al atomundan S(H) yüksekliği $h_{Al-S(H)}$ (Å), yüzeydeki Ni atomundan S(H) yüksekliği h_{Ni-S} (h_{Ni-H}) (Å) ve H-S-H bağ açısı Θ_{HSH} (°).....	71
Çizelge 4.8. NiAl(110) yüzeyine H ₂ O molekülünün tutunma enerjisi E_{ads} (eV), H-Obağ uzunluğu r (Å), yüzeydeki Al atomundan O(H) yüksekliği h_{Al-O} (h_{Al-H}) (Å), yüzeydeki Ni atomundan O(H) yüksekliği h_{Ni-O} (h_{Ni-H}) (Å) ve H-O-H bağ açısı Θ_{HOH} (°).....	77
Çizelge 4.9. NiAl(110) yüzeyi üzerine SH-H ve OH-H molekülünün relativ tutunma enerjisi (eV).....	83
Çizelge 4.10. NiAl(110) yüzeyine SH ve OH tutunma enerjisi E_{ads} (eV), S-H veya O-H bağ uzunluğu r (Å), yüzeydeki Al atomundan S(O) yüksekliği $h_{Al-S(O)}$ (Å), yüzeydeki Al atomundan H yüksekliği h_{Al-H} , yüzeydeki Ni atomundan S(O) yüksekliği h_{Ni-S} (h_{Ni-O}) (Å) ve yüzeydeki Ni atomundan H yüksekliği h_{Ni-O} (Å)'dur	85

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. (a) Basit kübik (sc) yapı (b) fcc örgü vektörlerinin gösterimi (c) ZnS yapı. Eğer tüm atomlar aynı türden ise (C, Si gibi) bu yapı elmas atomik geometrisi olarak ifade edilir.	5
Şekil 2.2. Yüzey süper-hücre modeli	8
Şekil 3.1. Yüzey merkezli kübik için taralı bölge Birinci Brillouin bölgenin 1/48'i olan indirgenmiş Birinci Brillouin bölgesidir [39]. Γ , L , K , X , W , U noktaları ana simetri noktaları olarak adlandırılır.....	40
Şekil 3.2. Basit kübik için Birinci Brillouin bölgesidir.....	41
Şekil 4.1. NiAl(110) yüzeyi üzerinde alınan tutunma noktaları. Noktalı çerçeve 2x2 yüzeyini belirtir	43
Şekil 4.2. PAW-CA, PAW-GGA, USPP-CA ve USPP-GGA potansiyelleri ile örgü parametresi hesabı (a) NiAl ve (b) Ni ₃ Al.....	46
Şekil 4.3. NiAl(B ₂) kristal yapısı	47
Şekil 4.4. NiAl bant yapısı hesabı. İçi dolu noktalar deneysel değerlerdir	48
Şekil 4.5. Ni ₃ Al (L1 ₂) kristal yapısı	50
Şekil 4.6. Ni ₃ Al bant yapısı hesabı.....	51
Şekil 4.7. En kararlı O/NiAl(110) yapısının (2Al-Ni) tepe (sol), yan (orta) ve elektronik yük yoğunluğu taslağının (sağ) görünüşü.....	55
Şekil 4.8. O atomunun NiAl(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerji yoludur.	57
Şekil 4.9. En kararlı H/NiAl(110) yapısının (Ni-Ni) tepe (sol), yan (orta) ve elektronik yük yoğunluğu taslağının (sağ) görünüşü.....	59
Şekil 4.10. H atomunun NiAl(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerji yoludur	61
Şekil 4.11. En kararlı S/NiAl(110) yapısının (2Ni-Al) tepe (sol), yan (orta) ve elektronik yük yoğunluğu taslağının (sağ) görünüşü.....	62
Şekil 4.12. S atomlarının NiAl(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerji yoludur.....	64
Şekil 4.13. X(O,H,S)/NiAl(110) ve temiz NiAl(110)'ın toplam yoğunluk durumu (DOS).....	65

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. NiAl(110) yüzeyi üzerindeki Al-üst noktasında oksijenin (a) 0,125ML, (b) 0,25ML ve (c) 0,5ML kaplamasının tepeden görünüşü	66
Şekil 4.15. NiAl(110) yüzeyi üzerindeki Al-üst noktasında kükürtün (a) 0,125 ML, (b) 0,25 ML ve (c) 0,5 ML kaplamasının tepeden görünüşü	67
Şekil 4.16. NiAl(110) yüzeyi üzerindeki Al-üst noktasında hidrojenin (a) 0,125 ML, (b) 0,25 ML ve (c) 0,5 ML kaplamasının tepeden görünüşü	67
Şekil 4.17. Yüzeğe tutunan S, O ve H sayısı ile adsorpsiyon enerji değişimi	68
Şekil 4.18. NiAl(110)-2x2 yüzeyi üzerinde H ₂ S molekülünün kararlı yapıları. Üstteki şekil yandan, alttaki şekil ise tepeden görünüşü verir. Ni atomları kırmızı, Al atomları gri, S atomları sarı ve H atomları beyaz renktedir	70
Şekil 4.19. H ₂ S/NiAl(110) ve temiz NiAl(110)'ın toplam yoğunluk durumu (DOS) 72	72
Şekil 4.20. H, S atomu ile yüzeydeki en yakın Al ve Ni atomlarının kısmi yük yoğunluğu durumları (PDOS). Fermi seviyesi sıfır olarak alınmıştır.....	73
Şekil 4.21. NiAl(110)-(2x2) yüzeyinde H ₂ S molekülünün minimum-enerji yolu.....	74
Şekil 4.22. NiAl(110)-2x2 yüzeyi üzerinde H ₂ O molekülünün kararlı yapıları. Üstteki şekil yandan, alttaki şekil ise tepeden görünüşü verir. Ni atomları kırmızı (küçük), Al atomları gri, O atomları kırmızı (büyük) ve H atomları beyaz renktedir	77
Şekil 4.23. H ₂ O/NiAl(110) ve temiz NiAl(110)'ın toplam yoğunluk durumu(DOS) 78	78
Şekil 4.24. NiAl(110)-(2x2) yüzeyinde H ₂ O molekülünün minimum-enerji yolu	79
Şekil 4.25. SH-H/NiAl(110) etkileşmesi sonunda elde edilen tutunma noktalarındaki kararlı yapılar(a-e). Üstteki şekil yandan, alttaki şekil ise tepeden görünüşü verir. Ni atomları kırmızı, Al atomları gri, S atomları sarı ve H atomları beyaz renktedir	81
Şekil 4.26. OH-H/NiAl(110) etkileşmesi sonunda elde edilen tutunma noktalarındaki kararlı yapılar(a-e). Üstteki şekil yandan, alttaki şekil ise tepeden görünüşü verir. Ni atomları kırmızı(küçük), Al atomları gri, O atomları kırmızı(büyük) ve H atomları beyaz renktedir	82

Şekil	Sayfa
Şekil 4.27. Yüzey üzerinde SH ve OH'nin en düşük enerjili yapıları. Üst şekilde tepeden, alt şekilde ise yandan görünüş verilmiştir (sol). Optimize olmuş SH ve OH yapıları (gaz faz). Deneysel değerler parantez içinde verilmiştir (sağ).....	84
Şekil 4.28. Temiz NiAl(110), SH ve OH tutunmuş NiAl(110) yüzeyinin yoğunluk durumu. Eğriler birbirine benzer karakterdedir	85
Şekil 4.29. NiAl(110)(2x2) yüzeyinde SH minimum-enerji yolu.....	86
Şekil 4.30. NiAl(110)(2x2) yüzeyinde OH minimum-enerji yolu	87

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a	Örgü sabiti
Al	Alüminyum
Al₂O₃	Alüminyum oksit
bcc	Basit kübik yapı
Co	Kobalt
CsCl	Sezyumklorür
e	Elektron
E	Enerji
E_{ads}	Tutunma enerjisi
fcc	Yüzey merkezli kübik
G	Ters örgü vektörü
H₂S	Hidrojen sülfat
H₂O	Su
K	Kelvin
N	Aton sayısı
Ni	Nikel
ρ	Elektron yoğunluğu
p	Proton
S	Kükürt
S(G)	Yapı faktörü
T	Sıcaklık
V	Hacim
V_{ps}	Psüdotansiyel
ϕ	Dalga fonksiyonu

Kısaltmalar	Açıklama
BZ	Brillouin bölgesi
CA	Ceperley-Alder
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	Durum yoğunluğu
FLAPW	Full potential linearized augmented plane waves
GGA	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları
LDA	Yerel-yoğunluk yaklaşımı
LDOS	Yerel yoğunluk durumu
LEED	Düşük-enerjili elektron kırınımı
LMTO	Linear muffin tin orbital teori
MC	Monte carlo
MEIS	Medium energy ion scattering
MEP	Minimum enerji yolu
MO	Moleküler orbital
NEB	The nudged elastic band
PAW	Projector augmented wave
SEXAFS	Surface extended x-ray fine structure
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
TBC	Isısal bariyer katı
VASP	Vienna <i>Ab initio</i> simulation package

1.GİRİŞ

Eski çağlardan beri elementlerin karışımı alınarak malzemelerin fiziksel özellikleri geliştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklar, aşınma, kimyasal etkiler, metal yorgunluğu gibi her türlü etkilere saf metallerin yetersiz kaldığı durumlarda gerekli olan özelliklere sahip alaşımlar kullanılmaktadır. Örneğin magnezyum-bor alaşımı elektrik taşınmasında neredeyse hiç dirençle karşılaşmaz. Bu alaşım elektrik santralleri ve elektrik kablolarının yanı sıra bilgisayar ve cep telefonlarının bant genişliğini artırmak için kullanılır. NiAl alaşımı ise kolayca oksitlendiği için yaklaşık 5Å kalınlığında Al₂O₃ ince tabakasını oluşturur. Bu özellik deneysel çalışmalarda düzgün alüminyum (Al) ince tabakasının büyütülmesinde kullanılır. Al, düşük erime sıcaklığına sahip olduğu için düzgün bir Al ince tabaka elde edilemez. Dolayısıyla NiAl alaşımı, Al ince tabakasının büyütülmesi için saf Al'den daha uygundur [1].

Alaşımlar iki ya da daha fazla metalik elementlerden oluşmuş homojen karışımdır. Birçok alanda alaşımlara ait özellikler geliştirilmektedir. Metalik alaşımların özellikleri ve yapısı; bileşenlerinin zengin çeşitliliği nedeni ile elektronikte, mühendislikte ve katalizde geniş bir uygulama alanına sahiptir [2-5]. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan en önemli endüstriyel malzeme NiAl ve Ni₃Al alaşımlarıdır. Bu alaşımlar; dayanıklılığının ve erime noktasının yüksek (1300°C nin altında), korozyon dirençlerinin iyi olmasıyla yüksek sıcaklıklarda malzeme yapımında özellikle de uzay endüstrisi ve motor uygulamaları için idealdir. Örneğin jet türbin motorlarının ısıya karşı kaplanmasında kullanılır. Nikel'e (Ni) bağlı süper alaşımlar özellikle Ni₃Al'nin bileşenleri gaz türbin motorlarındaki metal bileşenlerinin temel yapısındadır [6]. Ayrıca bu alaşımlar iyi elektriksel iletkenlik, mükemmel ısıl denge, kararlı olma, kolayca oksitlenme (yüksek sıcaklıklarda ise oksitlenmeye karşı direnci çok yüksek olması) gibi özelliklere sahip olmalarıyla birçok çalışmanın odağı olmuşlardır. Ancak NiAl alaşımı; ikili alaşımların prototipi kabul edilmesi ile daha yoğun çalışılan alaşım olmuştur. NiAl yapısında çeşitli elementlerin özellikleri son on yılda yoğun bir şekilde çalışılmıştır [7]. Ayrıca NiAl mükemmel bir örgüye sahip olduğu için elektronik endüstrisinin dikkatini çekmiş ve elektronik aletlerin birbirine bağlanmasını gizlemede kullanılmıştır [8-10]. Aslında

NiAl oksitlenme ve korozyonu önlemek için son 30 yıldan fazla süredir nikel ve kobalta dayalı süper alaşımlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

NiAl'nin kararlı yapıda olması ve atomik seviyede yüzey yapısının iyi tanımlanmasından dolayı araştırmacılar NiAl'nin katalizör etkisi ve yüzey özellikleriyle ilgilenmiştir [12-14]. Yoğunluk fonksiyoneli teorisine göre (110) yüzeyi düşük indeksli NiAl yüzeylerinin en kararlısı olarak bilinir. Bu özellik NiAl(110) yüzeyini, bimetalik yüzeylerin özelliklerinin incelenmesi için bir model yapmaktadır. (100) ve (111) yüzeyleri daha karmaşık ve diğer yüzey tabakalarından farklı yapıdadır. fcc ve bcc metaller için yüzey enerjisi (E_s) genellikle artmakta ve yüzey daha az kararlı olmaktadır. E_s ; fcc katıda (111)<(100)<(110), bcc katıda ise (110)<(100)<(111) dir. Ayrıca hem deneysel hem de teorik tahminlere göre yüzeyin balk NiAl gibi magnetik özelliğe sahip olmadığı bilinmektedir. Zayıf magnetik maddeler alışılmamış elektronik ve magnetik özellikler gösterdiği için bu maddeler üzerine deneysel ve teorik çalışmalar yıllar geçtikçe artış göstermektedir. Özellikle nanoölçekli magnetik aletlerin tasarlanmasında metal topakları ile yüzey etkileşmesi üzerine yapılan çalışmalara da ilgi artmaktadır [15-21].

NiAl'nin mekanik özellikleri ve dayanıklılığı çeşitli safsızlık atomlarının eklenmesiyle değiştirilebilir. Nikele dayalı süper alaşımlar dayanıklılık, alaşım kararlılığı ve çevre direnciyle ilgili özelliklerinden biri için sekiz ya da daha fazla element içerir. Bazı elementler NiAl'nin bağlanma özelliklerini geliştirdiği için tercih edilirken nitrojen, oksijen, silikon, fosfor, kükürt gibi elementler NiAl'nin bazı mekanik özellikleri için zararlı olmasıyla bilinir. Örneğin O ve S elementlerinin küçük bir miktarı NiAl'yi oda sıcaklığında kırılğan yapmakta, NiAl alaşımının yüzeyinde ise korozyon ve kırılmaya sebep olmaktadır. Yine de NiAl'nin mekanik özellikleri üzerine O ve S kirliliğini anlamaya yönelik sadece birkaç çalışma vardır [22-24]. Diğer yandan Ni içeren süper alaşımlarla ilgili işlemler sırasında S toplanan safsızlık olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu S safsızlığı, jet motorunun çalışması sırasında koruyucu Al_2O_3 tabakası ve koruyucu kat arasında yapışmayı önleyen bir ara yüzey olarak düşünülür. Ayrıca S adatomları geçiş metalleri yüzeylerine tutunarak yüzey yapısında çeşitlilik oluşturur. Bu yapıları çalışmada esas amaç S

safsızlığının etkisiyle katalizörün etkisiz hale getirilmesini anlamaktır. Bilimsel olarak S bileşenleri tarafından metallerin zehirlenmesi; çeşitli sebepleri anlamak için bir model olarak kullanılmaktadır. Fosil yakıtlar ve kimyasal hammadde içinde yaygın bir kirlilik olan H_2S gibi S bileşenlerinin çoğu; petro-kimya endüstrisinde birçok kimyasal reaksiyonda karşılaşılan metale dayalı katalizörlerin üzerinde çok yüksek kirlilik etkisine sahiptir. S bileşenleri asit yağmurları, hava kirliliği, iklim değişimleri ve yakıtların kalitesini düşürmede rol oynar. Kükürt gibi hidrojen gazının metal yüzeylerine tutunması ve saçılmasının çalışılması birçok katalitik reaksiyonlar arkasındaki mekanizmaları atomik boyutta anlamak için önemlidir. Katalitik yüzeyler de bir bileşenden daha fazla olmasına rağmen alaşım yüzeyi üzerine yapılan çalışma sayısı birkaç tanedir [25-28]. Hidrojen en basit tutunan atom olduğundan gaz-yüzey etkileşmesinin temelini oluşturur. Diğer yandan metallerde hidrojenin küçük miktarı kırılmalık, çatlakların yayılması ve korozyon gibi istenmeyen özelliklere neden olmakla birlikte, metallerde ve alaşımlarda hidrojenin fiziği; temiz enerji amacıyla hidrojen depolama, katalizörler ve çekirdek radyasyonunun adsorpsiyonu ile artan bir ilgiye sahiptir. Bu çalışmada NiAl(110) yüzeyi ile hidrojen etkileşmesinin incelenmesi, yüzeyin katalizör etkilerini daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır. Son zamanlarda alaşım ve metal yüzeylerinde H_2S 'nin tutunması; aynı detayda ilgi görmektedir. Yine de NiAl(110) yüzeyi üzerine H_2S tutunması ile ilgili teorik ve deneysel çalışma bulunmamaktadır. H_2O ve H_2S moleküllerinin radikallerine ayrılarak incelenmesi durumunda hidrojen yüzeye zayıf bir bağla tutunduğu için yarı iletkenlerde olduğu gibi belli bir sıcaklık değerinde yüzeyden ayrılır. Buradan hareketle yüzeyin O ya da S ile kaplanması incelenmeye değer bulunmuştur.

Yüzey ile atomların ve moleküllerin nasıl etkileştiğinin incelenmesi; yüzeyle bağ yapılması ve bağ kopması altında yatan temel prensiplerin atomik seviyede anlaşılmasını sağlayacaktır. Bu tezin ilk bölümünde en çok çalışılan ve kararlı yapılardan NiAl (B_2) ile Ni_3Al ($L1_2$) yapıları ve A/NiAl(110) yüzeyi ile ilgili *ab initio* çalışmalar yer almaktadır. Burada A=O, S, H, OH, SH, H_2O ve H_2S 'dir. Tüm hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan VASP kodu kullanılarak yapılmıştır.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde kristal yapılar, balk elektronik seviyeleri, yarıiletken yüzeyler, tekrar eden katmanlarla yüzey modelleme ve katıların enerji bant kuramı hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

2.1. Balk (Külçe) Yapılar

2.1.1. Kristal yapı

Bir katının içerisinde atomlar veya atom gurupları rastgele değil de birbirine göre oldukça düzen içinde yerleşirse *kristal* oluşur. Kısaca kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik dizilişidir [29]. Bir başka ifadeyle kristal, uzayda periyodik olarak tekrar eden, atomların pozisyonlarını içeren, maddenin düzenli halidir. Bir kristal tekrar eden bir hücresindeki (ilkel birim hücre) atomların konumları ve tipiyle tamamen tanımlanabilir ve birim hücrenin tekrarlanmaları (ötelenmeleri) belirli kurallara dayanır. İlkel hücredeki atomların konumları ve türlerine *temel (basis)* denir. Tekrar eden temel tarafından bütün periyodik kristali oluşturulan dönüşüm setleri, uzayda Bravais örgüsü olarak adlandırılan noktaların örgüsüdür.

Kristal yapı = Bravais örgüsü + basis (temel taşı)

Basit kübik yapı bravais örgüsü en basit yapıya sahip bir örgüdür (Şekil 2.1. (a)).

Temel örgü vektörleri birbirine eşittir ($|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = a$). Yan yana ve üst üste küpler düşünelim, küplerin ucundaki her atom diğer küplerin ucuna gelmektedir. Böylece

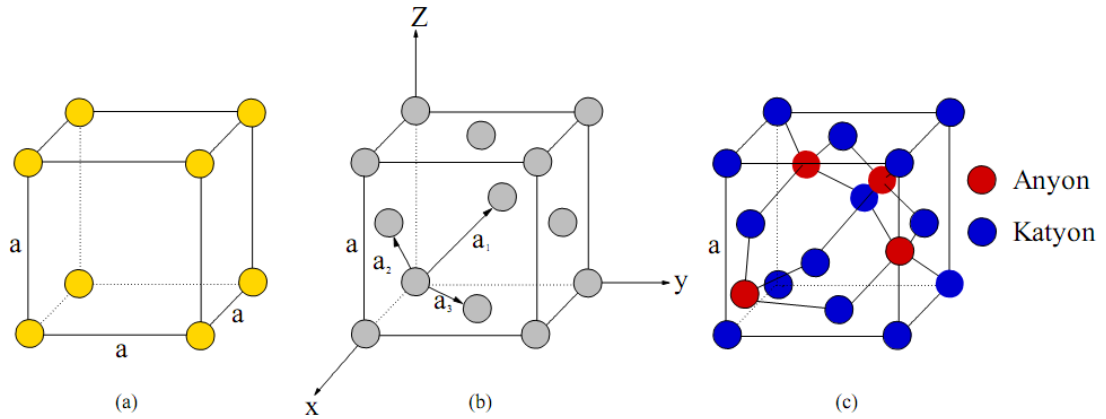
küplerin uç noktalarında $\frac{1}{8}$ atom olur. (Yani bir atom sekiz tane küp tarafından

ortaklaşa kullanılır.) Sekiz köşe vardır, öyleyse $8 \cdot \frac{1}{8}$ temelinde 1 atom vardır.

Yarıiletkenlerin çoğu elmas yapıda kristalleşirler. Elmas yapı birbirinden [111] yönünde ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) oranında ötelenmiş iki adet yüzey merkezli kübik (fcc) yapının iç

içe geçmesinden oluşur. Bu yapıda her bir atom, yakındaki 4 atom ile komşuluk kurar. Elmas yapının birim hücresinde $(0,0,0)$ ve $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ noktalarına yerleşmiş a örgü sabitli iki atom bulunur. Çinko-sülfür (ZnS) yapısında bu koordinatlar baz alındığında farklı atom cinsleri yerleştiği görülmektedir. Şekil 2.1. (b)'de fcc örgü için örgü vektörleri çizilirken Şekil 2.1.(c)'de ZnS şematik olarak gösterilmiştir. Elmas ve çinko-sülfür yapılar için Şekil 2.1.(c)'de gösterilen örgü vektörleri aşağıda verildiği şekildedir.

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(0,1,1) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(1,0,1) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(1,1,0)\end{aligned}\tag{2.1}$$



Şeki 2.1. (a) Basit kübik (sc) yapı (b) fcc örgü vektörlerinin gösterimi (c) ZnS yapı.
Eğer tüm atomlar aynı türden ise (C, Si gibi) bu yapı elmas atomik geometrisi olarak ifade edilir

2.1.2. Balk elektronik seviyeleri

Üç boyutlu (3D) kristaldeki izinli elektronik enerji seviyelerine “enerji bantları” denir. İzinli enerji bantı içinde bulunan elektronların davranışı ile serbest elektronların davranışı birbirine benzemektedir. Kristal potansiyeli, örgü noktalarına yerleştirilmiş iyonların yükleri ile bütün kristal içine yayılmış serbest yük taşıyıcıların oluşturduğu ortak potansiyelden oluşur. Daha ayrıntılı olarak, gerekli

olan kristal potansiyeli $V(\vec{r})$ tüm doğrultularda değişmezdir ve ideal olarak mükemmel periyodik potansiyelde yer alan elektronlar “Bloch elektronu” olarak adlandırılır. Bu durumda Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen özdeğerler, Brillouin bölgesi içinde sınırlandırılmış \vec{k} dalga vektörüne bağlıdır ve dalga vektörü ile sürekli değişen E_k özdeğerleri beklenmektedir. Kristalin her ilkel hücresi için bant indeksi n 'nin özel enerji çözümlerine bağlı Schrödinger denkleminin çözümü vardır. Periyodik potansiyel için Schrödinger denkleminin çözümünde gerekli olan Bloch fonksiyonu aşağıdaki gibi özel bir durumda olmalıdır:

$$\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.2)$$

Burada $u_k(\vec{r})$, $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$ (\vec{T} öteleme vektörüdür) denkleminde de görüldüğü gibi kristal örgünün periyodikliğini gösterir. Periyodik bir potansiyelde dalga denkleminin öz fonksiyonları, $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ düzlem dalgası ile kristal örgünün periyoduna sahip bir $u_k(\vec{r})$ fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılabilirler. Schrödinger denklemine bunu koyduğumuzda \vec{k} dalga vektörü için enerji bantlarını elde ederiz.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E_k(\vec{k}) \psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Yapının her ilkel hücresi için mükemmel öteleme simetrisi altında çözüm vardır. Periyodik potansiyel iyonların elektronlarla etkileştiğini belirtir. Sistemin toplam enerjisi bu etkileşimleri içermektedir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerin hemen hemen hepsi valans titreşim elektronları tarafından tanımlanır. Bu durum, kor elektronlarını, valans elektronları gibi hesaba katmaya ihtiyaç duymayan çok kullanışlı bir yaklaşımın yapılmasını sağlar. Eş. 2.3'deki potansiyel, bant yapısının özelliklerini belirlemekte çok önemlidir.

2.2. Yarıiletken Yüzeyler

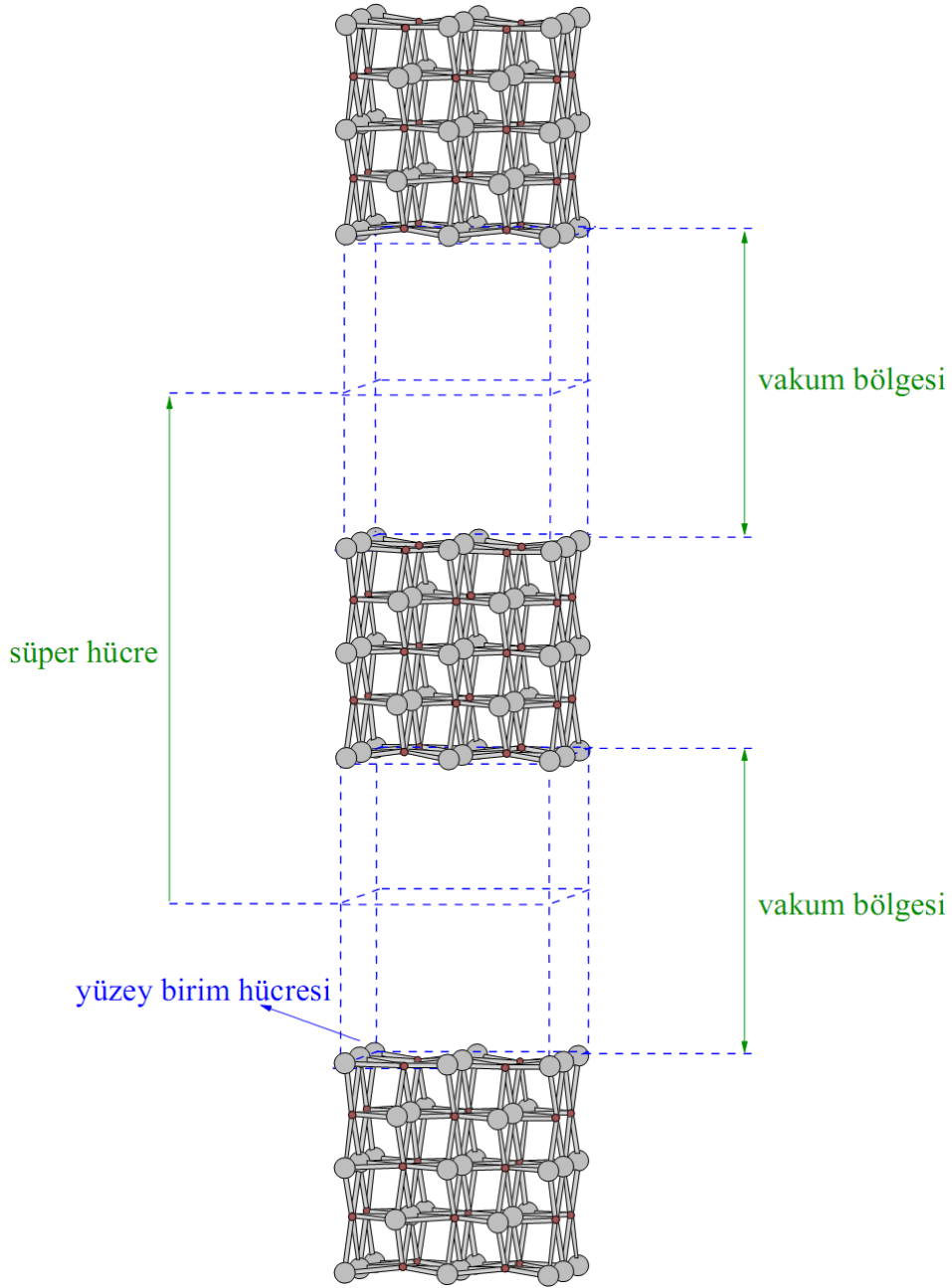
Balk, çok sayıda atomik tabakadan oluşan 3-boyutlu bir yapıdır. Balktaki atomlar belirli bir düzen içerisinde ve balk büyütme yoluyla elde edilir. Yüzey ise birbirleriyle sıkı temasta olan iki katıyı birbirinden ayıran ve böylece katıdan farklılaşan az sayıdaki atomik tabakadır ve yüzey iki boyutludur. Balkta gözlenen periyodik yapı yüzeydeki elektronik düzenin değişmesinden dolayı yüzeyde yok olmaktadır. Yüzey kesilerek ve büyütülerek elde edilir. Katıyı bölüp yüzeyi oluşturmada atomlar arasındaki bağların kırılması için gerekli enerjiye *yüzey serbest enerjisi* denir [30].

Eğer yüzeydeki kopuk bağ, sistemin serbest enerjisini minimum yapacak kordinatı bulursa yüzey “durulmuş (relaxed)” veya “yeniden yapılanmış (reconstructed)” olur. [30,31].

Yüzeydeki atomların yüzey tarafındaki bağ kuvvetlerinin yokluğu nedeniyle oluşan bozulma, yüzey ve yüzey yakınındaki atomların toplam serbest enerjisi azaltacak şekilde yeni denge konumları oluşturması durulma (relax) olarak adlandırılır. Bu durumda yüzey atomları balk pozisyonlarını değiştirir fakat yüzey periyodisi değişmez. Atomik yapıların üst katmanlarının yeniden düzenlendiği ve durulmanın ikisinde var olduğu duruma, yani yüzeyde balktan daha farklı bir yapılanma olmasına yeniden-yapılanma (reconstruction) denir.

2.2.1. Tekrar eden katmanlarla yüzey modelleme

Yüzey çalışmaları için, süper-hücre (supercell) [32] tanımı kullanılarak yüzey normal boyunca periyodik olduğu düşünülecek. Yani yüzey, vakum-materyal-vakum sandviçini içeren süper-hücre iskeletiyle oluşturulabilir.



Şekil 2.2. Yüzey süper-hücre modeli

Bu süper-hücre tekniği yüzeye dik yapay periyodikliğe izin verir. Böylece düzlem dalgalar ve üç-boyutlu periyodik sınır koşulları kullanılabilir. Eğer periyodik sınır koşulları bu hücreye uygulanırsa, daha sonra açıkça bu etkiler herbiri birbirinden sonsuz vakum bölgeleriyle ayrılmış yarıiletken katların sonsuz yığınınından oluşan sistemle tanımlanabilir. Böylece, eğer bu katlar yeterince kalınsa, aynı katın iki yüzeyi de bir diğeri ile etkileşmez. Benzer olarak eğer vakum tabakaları yeterince

genişse, komşu katların yüzeyleri birbiriyle etkileşmez. Bu durumda her yüzeyin izole edilmiş yüzey biçiminde olduğunu söylemek doğrudur. Ne yazık ki çok büyük süper-hücreler çok fazla hesaplama gerektirir. Şematik süper-hücre Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

2.2.2. Katıların enerji bant kuramı

Bir katının enerji bantı yapısı, onun iletken, yalıtkan ya da yarıiletken olacağını belirler. Bant teorisi, bir katıdaki elektronların davranışını tanımlar. Bu teoriye göre, katıda elektronlar tarafından doldurulacak sürekli enerji bantları ve elektronların bulunamayacağı enerji aralıkları bulunur. Bu enerji aralıkları yarıiletken yapılardan elektronik aygıtların yapılanmasına imkân tanır. Enerji bantlarının oluşumunu anlamının en basit yolu tek tek atomların enerji düzeylerinin, bir katıyı oluşturmak üzere atomlar gitgide birbirine yaklaştığında nasıl değiştiğine bakmaktır. Yani, atomlardaki elektronların yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarlama ilkesi etkisini göstermeye başlar. Bu ilkeye göre nasıl bir atomda aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz ise, katı içindeki elektronlardan da aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Sonuçta, atomlar birbirine yeteri kadar yaklaştıkça etkileşirler ve aralarında bağ kurulur [33]. Atomik enerji düzeyleri yarılmaya başlar. Bu durumda çok sayıda yakın aralıklı enerji seviyesi üst üste gelir ve enerji seviyelerinin sürekli bantı kabul edilen bantlar oluşur.

Moleküler orbital teorisine göre eğer iki atom bir araya gelirse farklı enerjilerdeki bağ ve anti-bağ orbitalleri oluşur. Bu moleküler orbitaller dalga fonksiyonları ile tanımlanır. Bu teorideki en önemli nokta; moleküldeki N atomik orbitalden dolayı N tane moleküler orbitalin oluşacağıdır. Örneğin N atomdan oluşan bir molekülü ele alalım. Bu N moleküler orbital meydana getirir: $N/2$ bağ ve $N/2$ anti-bağ. Maddelerin moleküler orbitallerini bant olarak isimlendirerek metallerin ve yarı-metallerin özelliklerini daha rahat anlayabiliriz.

Elektronların bulunabileceği izinli enerji seviyelerine katılarda (periyodik sistemlerde) *bant* denir. Elektronların işgal edemeyeceği enerji seviyesi bölgesi ya da

bir bantına *yasak enerji bantı* denir. Bant aralığı, iletkenlik bantının en düşük enerjisi ile valans bantının en yüksek enerjisi arasındaki enerji farkıdır. $T=0$ K'de en yüksek dolu seviyeye *valans bant kenarı* denir. $T=0$ K'de valans bantının üstündeki ilk boş seviyeye *iletkenlik bant kenarı* denir. İletim bantları tamamen boş ise kristal, bir yalıtkan gibi davranır, çünkü elektronlar bir elektrik alanda hareket edemezler. Bir veya daha çok bant yarı dolu ise kristal, bir metal gibi davranır. Bir veya daha çok bant zayıf oranlarda dolu veya boş ise kristal bir yarımetal veya yarıiletken olur. Bant aralığındaki en önemli kavram ise *Fermi enerji* düzeyidir. Fermi enerjisinin altındaki tüm elektronik durumlar dolu, üstündekiler ise boştur ($T=0$ K). Eğer bant tamamen doluyorsa ve iletim bantına geçecek kadar enerji yoksa yarıiletken yalıtkan gibi davranır. Elektron üst banta transfer olduğunda valans bantda boş bir durum bırakır ve bu deşik (hole) olarak bilinir. Yarıiletkenler arasındaki önemli fark, valans bantının (E_v) üstündeki ve iletim bantının (E_c) en altındaki enerjiden sorumlu temel bant aralığında yatar. Bu bize materyallerin elektronik özellikleri konusunda fikir verir. Eğer valans ve iletim bant kenarları aynı k-değerinde ise buna direk bant aralığı denir. Eğer onların kenarları farklı k değerlerinde ise buna da indirek bant aralığı denir.

Schrödinger dalga denklemi;

$$H\psi = \varepsilon\psi \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir.

Amacımız kristal bir sistemi anlayabilmek için, bu özdeğer denklemini çözmektir. Kristal içindeki elektronun maruz kaldığı potansiyele göre iki model vardır. Serbest elektron ve yarı serbest elektron modelidir. Serbest elektron modeli; metal içindeki elektronların serbest parçacıkların oluşturduğu bir gaz gibi davrandığını varsaymaktadır [34]. Elektronların katı içerisinde iyon korları ile etkileşmediği düşünülür. Ayrıca, metallerin fiziksel özelliklerinin büyük bir bölümü bu serbest

elektron modeli ile açıklanabilir. Serbest elektron modelinde bu deklemin çözümü için dalga fonksiyonu

$$\vec{\psi}_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.5)$$

ile verilir. Burada \vec{k} dalga vektörü olmak üzere fonksiyon

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.6)$$

momentumuna sahip ilerleyen dalga yapısındadır. Buna göre

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.8)$$

olarak verilir [34].

Serbest elektron modeli; metal, yarı metal, yarıiletken ve yalıtkanlar arasındaki farkı yanıtsız bırakmaktadır. İletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı anlamak için, serbest elektron modelini genişletmek ve kristaldeki periyodik örgü yapısını hesaba katmak gerekir. Yarı serbest elektron modelinde potansiyel göz önüne alınmaktadır. Ayrıca enerji bantlarının diğer oluşma sebebi olarak bilinir. Burada, atomlar arasındaki etkileşmeler değerlilik elektronlarının davranışını, atomcul etkileşmeler yoluyla doğrudan değil bu etkileşmelerin ortaya çıkardığı kristal örgüsü yoluyla dolaylı olarak etkiler.

Momentumu p olan bir serbest elektronun de Broglie dalga boyu:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.9)$$

Bağı olmayan düşük enerjili elektronlar kristal içinde serbestçe dolaşabilirler. Çünkü dalgaboyları a örgü aralığına göre daha büyüktür. Bir metaldeki fermi enerjisindeki elektronlar gibi daha yüksek enerjili elektronların dalgaboyları a ile kıyaslanabilir büyüklükte olup bu elektronlar aynen x-ışınları veya kristale dışarıdan gönderilen elektronlar gibi kırınımına uğrarlar [35]. Bu kırınım Bragg kırınımıdır. Enerji aralıklarının oluşmasının nedeni kristalde elektron dalgalarının Bragg yansımasıdır.

2.3. Tez Yapısının Özet Sunumu

Bu tezde, Bölüm 1’de giriş bölümü verildikten sonra Bölüm 2 ve Bölüm 3’te teorik yaklaşımlar ve hesaplama prosedürünün özeti sunulacaktır. Bölüm 4’teki bulgular ve değerlendirme bölümünde yapılan teorik çalışmalar alt başlıklar halinde sunulacaktır. Son olarak Bölüm 5’teki sonuç ve öneriler bölümünde elde edilen sonuçlarla ilgili yorumlar ve gelecek çalışmalar için öngörüler ile tez çalışması tamamlanacaktır.

3. TEORİ

Bu bölümde tezde yapılan çalışmalarda kullanılan *ab initio* psüdotansiyel metot hakkında kısa bilgi verilmiştir.

3. 1. Temel Problem

Bir kristal sistemde elektronların ve iyonların davranışı Ψ dalga fonksiyonu ile ifade edilir. Ψ dalga fonksiyonu fiziksel bir sistemde bulunan bütün taneciklerin konumlarına ve zamana bağlıdır. Dalga fonksiyonu, elektronlarla iyonların etkileştiği bu sistem için;

$$\hat{H}\Psi_i \vec{R}, \vec{r} = E_i \Psi_i \vec{R}, \vec{r} , \quad (3.1)$$

zamandan bağımsız Schrödinger denklemini sağlamak zorundadır. Burada E sistemin toplam enerjisi, \hat{H} Hamiltoniyen operatörü, $\Psi_i \vec{R}, \vec{r}$ sistemdeki r konumundaki elektronlar ve R konumundaki iyonların tümü için dalga fonksiyonudur. 3.1 eşitliğinin çözülmesi için Hamiltoniyen basitleştirilmelidir. İyonların elektronlardan daha ağır olması nedeniyle ($m_{(n,p+)}=1836.1 \approx 2000 m_e$), iyonun ve elektronun hareketi birbirinden bağımsız olarak düşünülebilir. Dolayısıyla bu hareketler ayrı ayrı incelenebilir. Böylece iyonların bir noktada sabit kalacağı ve elektron hareketinin sadece diğer elektronların hareketine bağlı olacağı düşünülerek, çok cisim Hamiltoniyenini içeren Eş. 3.1 daha basit bir şekle dönüştürülebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer ya da adiabatik yaklaşım denir. Spin-orbit ve relativistik etki ihmal edilerek Hamiltoniyen ifadesi atomik birim sisteminde ($m=e=\hbar=1$, uzunluk birimi Bohr ve enerji birimi Hartree) şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{H} = -\sum_{j=1}^{N_i} \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_i} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

Bu ifadede, M kütleyi, Z atom sayısını ifade etmektedir. Bu ifadeyi daha basit şekilde yazabiliriz:

$$H = T_{ion} + V_{ion-ion} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-ion} \quad (3.3)$$

Burada T_{ion} iyonların kinetik enerji operatörü, $V_{ion-ion}$ iyonların potansiyel enerji operatörü, T_{el} elektronların kinetik enerji operatörü, V_{el-el} elektron-elektron etkileşmesini ve V_{el-ion} elektron-iyon etkileşmesini veren terimdir. Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak toplam dalga fonksiyonu elektronik ($\chi \vec{R}$) ve iyonik ($\eta \vec{R}, \vec{r}$) dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak

$$\Psi \vec{R}, \vec{r} = \chi \vec{R} \eta \vec{R}, \vec{r} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Eş. 3.1 ve Eş. 3.4 birleştirilirse;

$$\hat{H} \chi \vec{R} \eta \vec{R}, \vec{r} = E_i \chi \vec{R} \eta \vec{R}, \vec{r} \quad (3.5)$$

Eş. 3.3'deki H değeri Eş. 3.5'de yazılırsa;

$$T_{el} + V_{el-el} + V_{el-ion} + V_{ion-ion} \chi \vec{R} \eta \vec{R}, \vec{r} = E_i \chi \vec{R} \eta \vec{R}, \vec{r} \quad (3.6)$$

$$T_{el} + V_{el-el} + V_{el-ion} \chi \vec{R} \eta \vec{R}, \vec{r} + V_{ion-ion} \chi \vec{R} \eta \vec{R}, \vec{r} = E_i \chi \vec{R} \eta \vec{R}, \vec{r} \quad (3.7)$$

Eşitliğin her iki tarafı $\chi \vec{R} \eta \vec{R}, \vec{r}$ ile bölünürse;

$$\frac{T_{el} + V_{el-el} + V_{el-ion} \eta \vec{R}, \vec{r}}{\eta \vec{R}, \vec{r}} + \frac{V_{ion-ion} \chi \vec{R}}{\chi \vec{R}} = E_i \quad (3.8)$$

$$E_{el} + E_{ion} = E_i \quad (3.9)$$

olur ve Hamiltoniyen ifadesi iyonlar için

$$\left[H_{ion} + E_{el} \vec{R} \right] \chi \vec{R} = E_{ion} \chi \vec{R} \quad (3.10)$$

ifadesiyle ve elektronlar için

$$T_{el} + V_{el-el} + V_{el-ion} \eta \vec{R}, \vec{r} = E_{el} \eta \vec{R}, \vec{r} \quad (3.11)$$

ifadesiyle olmak üzere ayrı ayrı yazılır. Elektronlar için olan Hamiltoniyen;

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{r_i}^2 + \sum_i V_{e-e}(\vec{r}_i) + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (3.12)$$

şeklinde yazılır. Burada V_{ext} olarak bilinen V_{el-ion} terimi R_i konumundaki çekirdek tarafından elektronlara aktarılan dış potansiyelden oluşur. Elektronlar, çekirdek kolları tarafından üretilen ve elektronları atoma bağlayan V_{ext} dış potansiyelinde hareket ederler. V_{ext} , tüm-elektron metodu ya da potansiyelimsi metottan biri ile açıklanabilir.

3.2. Elektron-Elektron Etkileşmesi

Eş. 3.12 çok parçacık özdeğer problemi içerdiğinden hala çözümü çok zordur. N sayıda elektronu olan bir sistemi tümüyle tasvir edebilmek için toplam dalga fonksiyonu $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 'yi bilmek gerekir. Makroskopik bir madde yaklaşık 10^{23} tane atom içerdiğinden, bir yaklaşıklık yapmadan toplam dalga fonksiyonunu belirlemek imkansız hale gelir. Çok parçacık Schrödinger denkleminin çözümü için onu tek parçacık Schrödinger denklemine indirgeyen ve çözümü kolaylaştıran teknikler

arasında en çok, dalga fonksiyonu yaklaşımı ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı kullanılmaktadır.

3.2.1. Dalga fonksiyonu yaklaşımı

Bu yaklaşım iki temel teoreme dayanmaktadır. Bunlar, Hartree teorisi ve Hartree–Fock teorisidir. Bu teorilerde temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılır.

Hartree yaklaşımı

Etkileşen elektron sistemlerinin hamiltoniyenini tek parçacıklı hamiltonyenlerin toplamı olarak yazmak mümkündür. Böylece çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazabiliriz. Eş. 3.10 daki, elektron-elektron etkileşme terimi (V_{el-el}) Eş. 3.13 ile verilir.

$$\eta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.13)$$

Burada \vec{r}_i elektron koordinatları, $\psi_i(\vec{r}_i)$ dalga fonksiyonları birbirine diktir.

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \sum_{i \neq j}^N \int d\vec{r}' \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.14)$$

Burada $e^2 \sum_{i \neq j}^N |\phi_j(\vec{r}')|^2$ ifadesi elektronik yük yoğunluğudur. $V_H(\vec{r})$, Hartree enerjisi olarak isimlendirilen Coulomb potansiyelidir. Elektronlar arası Coulomb etkileşmesi çekirdeğin yüküne eklenerek ortalama bir potansiyel alanı oluşturulduğu kabul edilir. Hartree yaklaşımı Pauli dışarılama ilkesini sağlamaz. Pauli dışarılama ilkesine göre, uzayın aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Ayrıca, bu ilkeye göre elektronlardan (fermion) oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarının değiş–tokuşu halinde antisimetrik olmalıdır. Hartree dalga

fonksiyonları ise simetrik bir özellikte olduğu için fermiyon sistemleri için yeterli değildir. Bu problem Hartree-Fock yaklaşımında ele alınmıştır.

Hartree-Fock yaklaşımı

Hartree-Fock teorisi, elektronun değiş-tokuş (exchange) enerjisini ve dalga fonksiyonunun antisimetrisini (Pauli Dışarlama İlkesi) hesaba katarak Hartree Teorisi'ni geliştirdi. Değiş-tokuş enerjisi, dalga fonksiyonunun antisimetrik özelliğinden dolayı elektronik sistemin Coulomb enerjisinin azalmasıdır. Buna göre; E^{HF} Hartree-Fock enerjisi, Hartree enerjisine elektron değiş-tokuş enerjisinin eklenmesiyle oluşur.

$$V_{el-el} = V_{HF} = V_H + V_{ex} \quad (3.15)$$

İki elektronun dalga fonksiyonunu antisimetrik yapmanın en kolay yolu dalga fonksiyonunu

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1) \quad (3.16)$$

gibi almaktır. Bu durumu N tane elektrona genellemenin yolu, Fock [36] tarafından önerilen aşağıdaki *Slater determinant*'ini kurmaktır.

$$\phi^{HF} \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1 \vec{r}_1 & \phi_1 \vec{r}_2 & \dots & \phi_1 \vec{r}_N \\ \phi_2 \vec{r}_1 & \phi_2 \vec{r}_2 & \dots & \phi_2 \vec{r}_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N \vec{r}_1 & \phi_N \vec{r}_2 & \dots & \phi_N \vec{r}_N \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

Burada iki sütun ya da iki satır birbiri ile yer değiştirdiğinde determinantın işareti değişeceğinden, dalga fonksiyonu Pauli ilkesine uyacaktır. Bu yeni durumda Schrödinger denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilecektir:

$$T + V_{ext} + V_H + V_{ex} \phi_i = E_i^{HF} \phi_i, \quad (3.18)$$

buradaki V_H , bütün elektronlardan kaynaklanan bir potansiyeldir, V_{ex} ise yerel-olmayan (non-local) değiştokuş potansiyelidir:

$$V_{ex}\phi_i(\vec{r}) = -e^2 \sum_{j=1}^N \phi_j(\vec{r}) \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.19)$$

Hartree-Fock yaklaşımı toplam enerji ve elektron yoğunluklarını oldukça doğru tahmin eder, ancak elektronlar arası korelasyonu (ilişkiyi) dikkate almaz. Bu nedenle, yalıtkanlar ve yarıiletkenlerin elektronik durumlarını ve temel durum enerjilerini hesaplamada yetersiz kalmıştır. Ayrıca, katılar için bu hesaplamalar çok karmaşıktır; çünkü değiştokuş potansiyeline katkı, makroskopik bir katıdaki tüm elektronlardan gelir. Bu da pratikte, “devasa boyut ” problemine yol açar.

3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı

Thomas-Fermi teorisi

Thomas-Fermi teorisi [37-39], çözümlerde dalga fonksiyonu yerine temel değişken olarak elektron yük yoğunluğunu kullanmayı öneren bir metottur. Yani bu metot DFT'nin en eski şeklidir. Enerji, yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak açıklanabilir. Bu teori Hartree yaklaşımına benzemekle birlikte tek farkı kinetik enerji için elektron gazının yoğunluğu ifadesinin yer almasıdır. Bu yaklaşım son derece basittir ve atomlar için doğrudur. Fakat moleküller için iyi bir bağ enerjisi vermez. Thomas-Fermi teorisi önemli bir ilk adımdır. Ancak elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyonu ihmal etmesi doğruluğunu sınırlamaktadır. Hohenberg, Kohn ve Sham bu problemi zözmek için çalışmalar yapmışlardır [40, 41].

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

İlk olarak fonksiyonelin bir tanımı yapılırsa; bir fonksiyonel, bir fonksiyonu reel ve karmaşık sayılara dönüştürebilen bağlantılardır ve genelde köşeli parantezle ifade edilirler. $F[f(x)] = y$ ifadesinde, $f(x)$ bir fonksiyon ve y de bir sayıdır. F

fonksiyoneli $f(x)$ fonksiyonuna bağlıdır. Yani fonksiyonel bir fonksiyonu girdi olarak alır ve çıktı olarak bir sayı verir.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT), atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen başarılı bir teoridir. Katı içerisindeki elektronların kuantum mekaniksel davranışlarını inceleyebilmek için Schrödinger denklemini çözmek gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini tam olarak çözebilmek mümkün değildir. Çünkü aynı anda yaklaşık 10^{23} tane diferansiyel denkleme çözebilmek için aşırı bilgisayar işlem yükü gerektirir ki bu da neredeyse imkansız hale gelir. DFT atomik sistemler için çok cisim probleminin çözümünü kolaylaştıran bir metottur. DFT'nin amacı, elektronik sistemin toplam taban durum enerjisinin tüm terimlerini dalga fonksiyonu ile ifade etmek yerine, yoğunluk fonksiyoneline bağlı olarak yazmaktır. Born–Oppenheimer yaklaşıklığı ile çekirdeklerin hareketini, elektronların hareketinden ayıran ve Hohenberg–Kohn (HK) teoreminden [40] hareket ile elde edilen DFT, N elektron etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ cinsinden ifade etmektedir. Daha sonra Kohn–Sham (KS) denklem sistemi yani lineer olmayan öz-uyumlu (self consistent-değişmeyen) tek parçacık Schrödinger denkleminin çözümleri, ψ_i dalga fonksiyonlarının bir setini verir ve N elektronların sayısı olmak üzere taban durum parçacık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.20)$$

olarak tanımlanır [41]. DFT, Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konan Hohenberg-Kohn (HK) teoreminden hareket ile elde edilir. Temelde iki teorem vardır [40,42]. Bunlar;

1. Teorem: Temel durumda bulunan bir sistemin, değiştokuş ve korelasyonunu içeren toplam elektronik enerjisi ($V_{ext}(\vec{r})$), elektron yoğunluğu ($\rho_0(\vec{r})$) ile tam olarak tanımlanabilir.

Böylece hamiltonyen, tam olarak belirlendiği için taban ve uyarılmış haldeki tüm durumlar için çok cisim dalga fonksiyonu belirlenir. Bu sayede sistemin tüm özellikleri, taban durum yoğunluğu ρ_0 \vec{r} verilmesiyle belirlenir. Bu teoreme göre dalga fonksiyonu gibi yoğunluk fonksiyoneli de atom, molekül ya da katı hakkında bilebileceğimiz her şeyi içermektedir.

2. *Teorem:* Taban durum enerjisi varyasyonel olarak elde edilebilir: Sistem temel durumda ise toplam enerji minimize olmuştur.

Kohn–Sham denklemleri

DFT uygulamalarının birçoğu temel olarak HK teoreminden elde edilen Kohn–Sham denklemlerini (KS) kullanır. KS yaklaşımında çok-cisim sistemlerinin özelliklerini tam olarak hesaplayabilmek için bağımsız parçacık modeli kullanılmaktadır [42]. Bu yaklaşım orijinal etkileşen taban durum yoğunluğunu, seçilen etkileşmeyen bir sistemin taban durum yoğunluğuna eşit kabul eder. Yani KS denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu etkileşmeyen bir sistem için bağımsız parçacık denklemlerine yol açar ve bu denklemler, yoğunluğun bir değiş tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine yerleştirilmiş çok cisim terimleri ile tam olarak çözülebilir [43]. Kohn–Sham teoremine göre enerji çok elektronlu bir sistemin çözümü için tanımlanan etkin potansiyel:

$$V_{etkin} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.21)$$

şeklinde verilir. Bunlara göre, Schrödinger denklemine benzer bir denklem elde edilir:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E_i \phi(\vec{r}) \quad (3.22)$$

Eş. 3.22 şu şekilde yazılabilir;

$$[\hat{T} + V_{etkin}] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i \quad (3.23)$$

Buradaki önemli bir fark V_{etkin} 'dir ki bu da yoğunluğa ve dolaylı olarak orbitallere bağlı olan terimlerin toplamıdır. Orbitallerdeki her değişimin potansiyeli etkilediği unutulmamalıdır.

Denklem öz-uyumlu çözümlenmelidir. Buna göre,

- 1- İyonların atom numarası ve pozisyonlarından V_{ext} tanımlanır.
- 2- Deneme bir düzlem dalga seti alınır, bir başlangıç yoğunluğu ($\rho_0(\vec{r})$) tahmin edilir.
- 3- Bu başlangıç yoğunluğundan V_{etkin} ($V_{etkin} = V_{ext} + V_H + V_{xc}$) hesaplanır.
- 4- V_{etkin} Schrödinger benzeri $[\hat{T} + V_{etkin}] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r})$ denkleminde yerine yazılıp $\phi_i(\vec{r})$ 'ler elde edilir.
- 5- Elde edilen $\phi_i(\vec{r})$ 'ler $\rho(\vec{r}) = \sum_n^{N_e} |\phi_n(\vec{r})|^2$ 'de yerine yazılarak yeni yoğunluk elde edilir.
- 6- Elde edilen yeni yoğunluk ile daha önce tahmin edilen yoğunluk arasında uyum sağlanmamışsa 2-5 arası işlemler bulunan yeni yoğunlukla tekrar edilir.
- 7- Hesap bittiğinde elde edilen yoğunluk (veya elde edilen yeni yoğunluk değişmez olarak kalıyorsa) Kohn–Sham denklemlerinde yerine yazılıp sistemin taban durum enerjisi elde edilmiş olur [33].

Eş. 3.22'de, potansiyel elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılmıştır. Burada elektron iyon etkileşmesine ilaveten elektron–elektron etkileşme potansiyeli; Hartree potansiyeli ve değiş–tokuş bağlanma korelasyon potansiyeli olarak verilir. Ancak, değiş–tokuş ve korelasyon enerjisi tam ve kesin bir doğrulukla bilinmemektedir. Değiş–tokuş ve korelasyon enerjisini çözümlenmenin yollarından en

önemlileri yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation (LDA)) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation (GGA))'dır.

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

LDA, sabit yoğunluklu elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanarak değiş-tokuş-korelasyon fonksiyoneli tanımlar [37,38]. Bu yaklaşımda, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. Böylece tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. Her bir hacim elemanından gelen katkı, yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı olabilir.

LDA'da molekülün bir yerel bölgesinin elektron gazına benzemesi için, molekül boyunca yük yoğunluğunun yavaşça değiştiği kabul edilir ve değiş-tokuş-korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.24)$$

ile verilir. Burada $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$; $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna sahip homojen elektron gazındaki etkileşmenin değiş-tokuş-korelasyon enerjisidir. Bu terimin esas kaynağı N tane etkileşen ve etkileşmeyen parçacıklı sistemin arasındaki farktır. Daha özel olarak;

- Değiş-tokuş enerjisi, Hartree'nin ihmal ettiği Pauli itmesidir.
- Korelasyon enerjisi, iki elektron arasındaki itmedir.

DFT yaklaşık bir değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonelinin nasıl kurulabileceği hakkında bir ipucu vermez. Fakat doğru bir E_{xc} , yoğunluğun evrensel bir

fonksiyonelidir, yani her türlü sisteme ve farklı fiziksel durumlara kolaylıkla uygulanabilir. ε_{xc} terimini açıklamak için literatürde pek çok yöntem vardır. Ceperley-Alder (CA) [44] şeması, Perdew ve Zunger [45] tarafından düzenlenip genişletilen parametrizasyonu kullanmayı kolaylaştırır. ε_{xc} ikiye ayrılarak yazılabilir:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (3.25)$$

Burada değiştokuş terimi;

$$\varepsilon_x = -\frac{0,4582}{r_s} \quad (3.26)$$

eşitliği ile verilirken korelasyon enerjisi kuantum Monte Carlo simülasyonlarından elde edilir [46] ve

$$\varepsilon_c = \begin{cases} -0,1423/1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s & r_s \geq 1, \\ -0,0480 + 0,0311\ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s & r_s < 1 \end{cases} \quad (3.27)$$

eşitliğiyle verilir, r_s parametresi yoğunlukla ilgilidir ve içinde bir elektron barındıracak şekilde olan küre yarıçapıdır ($\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} r_s^3$).

$$V_{xc} = \varepsilon_{xc} = -\frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{xc}}{dr_s} \quad (3.28)$$

şeklinde değiştokuş-korelasyon potansiyeli elde edilir.

DFT-LDA ile elde edilen sonuçlar, diğer deneysel değerlerle ve metotlarla karşılaştırıldığında, DFT-LDA sonuçları;

- 1- LDA'da elektron yoğunluğu sabit olduğundan baskın metaller için doğru sonuçlar verdiği halde, metalik yüzeyler gibi değişen elektron yoğunluğuna sahip olan sistemlerde daha az doğru sonuçlar vermektedir.
- 2- Katılar için bağ enerjisi değerlerini deneysel değerlerden büyük vermektedir.
- 3- Atomlar için çok büyük toplam enerjiler vermektedir.
- 4- Örgü sabiti değerleri için deneysel değerlerden küçük sonuçlar vermektedir.
- 5- Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıklarını gerçek değerinin altında vermektedir.

Hartree-Fock veya LDA yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuçlar verdiği çok açık değildir. Aslında, Hartree-Fock yaklaşımının LDA'ya göre uygulanabilirliği, elektronlar arasındaki çok-cisim etkileşmelerinin etkin mesafesine bağlıdır. Bu etkileşmeler, atomlar arası mesafenin birçok katı kadarsa, o zaman Hartree-Fock tasviri daha iyi sonuçlar vermektedir. Çok-cisim veya elektron korelasyon etkilerini tasvir etmek için Hartree-Fock tabanlı yaklaşımlarda kullanılan matematiksel objeler moleküler orbitallerdir ki bu orbitaller, oldukça büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı kadar olabilmektedir. Fakat bu çok-cisim etkileri daha kısa-erişimli (atomlar arası mesafeden daha küçük) karakterde ise, o zaman LDA yaklaşımı çok daha uygun olmaktadır. Bu durumda moleküler orbitaller gibi böyle kısa-erişimli olayların tasvirinde yakınsama süreci çok yavaş olmaktadır. Deneyimler, metaller, geçiş metallerinin bileşikleri ve hatta inorganik bileşikler için LDA yönteminin, özellikle yapısal özelliklerin incelenmesine çok uygun olduğunu göstermiştir.

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

LDA yaklaşımında tüm sistemler homojen kabul edilir. Ancak gerçek sistemler çekirdek ve çekirdeğin perdelenmesi sebebiyle oluşan değişken elektrik alanlardan dolayı tamamen homojen değildir. Bunu dikkate alarak GGA da, LDA değiş tokuş-korelasyon enerjisine ek bir terim eklenir. Başka bir ifadeyle elektron yoğunluğunun gradyentleri $|\nabla\rho|$, $|\nabla\rho|^2$, $\nabla^2\rho$... , değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin

içine dahil edilir. Gradyent düzeltmeleri, değiştokuş-korelasyon fonksiyoneli (yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katarak) değiştirir. GGA'da;

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \vec{r}] = \int d\vec{r} f(\rho, \vec{r}, \nabla\rho, \vec{r}) \quad (3.29)$$

şeklinde değiştokuş-korelasyon enerjisi verilir. GGA fonksiyonellerinden en çok kullanılanları; Perdew ve Wang (PW91) [47] ile Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE) [48]'dir. Genel olarak PBE, PW91 ile yakın sonuçlar verirken PBE'nin basit yapısı onu daha uygulanabilir yapar. GGA, her tür sistemlerde LDA'dan daha iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için bağ uzunlukları ve toplam enerjii daha iyi tahmin etmektedir. Bu durum 1990'ların başında kimyacılar tarafından DFT kabulünün artmasına neden olmuş ve birçok katının kohesiv özellikleri daha doğru olarak yeniden üretilmiştir. LDA hesaplamalarında olduğu gibi GGA'da, metaller için deneyle uyumlu bant yapıları elde edilmesine rağmen, yarıiletkenler için bant aralığı deneysel değerlerden küçük olarak elde edilmektedir. Bunun sebebi olarak DFT'nin, taban durumlar için kullanılan bir hesaplama olduğu gösterilmektedir [30]. DFT'nin başarısını artırmak için, değiştokuş-korelasyon enerjisini en iyi şekilde belirlemek gerekir. Daha doğru bir yaklaşım elde etmek için, bu konu üzerinde hala çalışılmaktadır. DFT, genelleştirilerek uyarılmış durumlara ve zamana-bağlı potansiyellere (zamana bağlı DFT) uygulanabilmekle birlikte açık-kabuklu sistemlere (spin-polarize DFT) ve manyetik karakterli katılara da uygulanmaktadır.

3.3. Elektron-İyon Etkileşmesi

Eş.3.22'deki V_{ext} terimi iyon korlarıyla valans elektronları arasındaki potansiyeli verir. V_{ext} için genel iki yaklaşım vardır: tüm-elektron ve potansiyelimsi yaklaşım.

3.3.1. Tüm-elektron metotları

Tüm-elektron metodu iki grupta sınıflandırılır: Linearized Muffin-Tin Orbitals (LMTO) ve Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FLAPW) [49]. İki metotta da elektron-iyon etkileşmesi Coulomb potansiyelini hesaba katar. Fakat bu metotlar dalga fonksiyonunu farklı alır. LMTO metodu, elektronik, yarıiletken ve metallerin taban durum özellikleri çalışmalarına başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Skriver [50] LMTO metodunu detaylı olarak tanımlamıştır. LMTO metotta Schrödinger denklemi, her bir atom civarında küresel bir bölge yakınında izole edilmiş atomlar için çözülürken, aradaki bölgelerde serbest elektronlar için çözülür. Fakat bu metotta kullanılan kuvvetlerin hesabında zorluğa neden olan boş kürelerin nereye konulacağını bilmek zordur. FLAPW metodu Wimmer tarafından çok iyi tanımlanmıştır [51]. Bu metotta, her bir atom civarındaki küresel bir bölge içinde atomik Schrödinger denklemi çözülür ancak, ara bölgelerde Schrödinger denklemi, atomlardan gelen Coulomb tipi potansiyelin etkisi altındaki bir düzlem dalga temel seti kullanılarak çözülür. Wei ve diğerleri bu metodu kullanarak enerji bantlarını, denge örgü sabitini, balk modülünü ve Tungsten'in kohesif enerjisini hesaplamışlardır ve deneysel sonuçlarla mükemmel bir uyum içinde olduğunu görmüşlerdir [52]. Fakat LMTO durumundaki gibi bu metot oldukça hatalı kuvvet hesabıyla değer kaybeder.

Bloch teoremi ve düzlemdalga baz setleri

Sonsuz sayıda iyonun bulunduğu yerdeki bir potansiyelde, etkileşmeden hareket eden sonsuz sayıdaki elektronun üstesinden gelmek, önceki bölümlerde anlatılan yaklaşımlara rağmen hala zor bir durumdur. Bu problem, periyodik bir sistemin dalga fonksiyonlarına Bloch teoreminin uygulanmasıyla çözülebilir.

Mükemmel bir kristal içindeki iyonlar, periyodik olarak düzenlenmişlerdir. Bu nedenle elektronlara etkiyen dış potansiyel de periyodik olacaktır. ($U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{l})$

burada U kristal potansiyeli \vec{l} kristal örgü vektörü) Bloch teoremi [53], sonsuz sayıdaki tek elektron dalga fonksiyonlarını azaltmak için kristalin periyodikliğini

kullanır. Böylece dalga fonksiyonu, düzlem dalga ve periyodik hücre özelliğini taşıyan ifadelerin çarpımı olarak,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3.30)$$

(Bloch fonksiyonları) şeklinde yazılabilir. Burada $\psi_{n,\vec{k}}$; periyodik sistemin dalga fonksiyonu, \vec{r} ; kristal içindeki konum, \vec{k} ; kristal ters uzayının bir dalga vektörü, $u_{n,\vec{k}}$; periyodik sistemin enerji seviyesiyle ilgili olan (n) periyodik bir fonksiyondur ve kristal ile aynı periyodikliği içerir. Sonsuz sayıda elektron sorunu, problemin ters uzay için düşünülmesiyle aşılabılır. Böylece dalga fonksiyonu, birinci Brillouin bölgesindeki (sonraki bölümlerde açıklandı) sonsuz sayıdaki ters örgü vektörleri cinsinden \vec{k} (sonlu sayıda elektron için) ifade edilir. Ancak sonsuz sayıdaki \vec{G} vektörü ile ilgilenmek zordur. Bu problem, Brillouin bölgesinde özel bir k -noktaları setinin seçilmesiyle çözülebilir. Özel k -noktaları seti, çeşitli metotlarla hesaplanabilir. Bunlardan en popüler olanı Monkhorst-Pack [54] yöntemidir.

Eş. 3.30 da her bir k -noktasındaki, toplam dalga fonksiyonu, ayrı bir düzlem dalga temel setinden ifade edilebilir. Öncelikle buradaki periyodik hücre terimi, dalga vektörleri, kristalin ters örgü vektörleri (\vec{G}) cinsinden olacak şekilde, sonlu sayıda düzlem dalgalara genişletilerek,

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.31)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece her bir dalga fonksiyonunda düzlem dalgaların toplamı olacak şekilde,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} A_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.32)$$

ile verilir. Buradaki toplam ifadesinin ters örgü vektörleri \vec{G} ve \vec{k} cinsinden olduğu görülmektedir. Böylece verilen bir \vec{k} için temel set, $(\vec{G} + \vec{k})$ cinsinden hesaplanacağı için farklı olacaktır. Gerçekte bu set sonsuzdur fakat $|\vec{G} + \vec{k}|$ 'nin büyük değerleri için bir noktaya yakınsadığı varsayılabilir. Bir düzlem dalga enerji kesilim değeri öne sürülerek $(|\vec{G} + \vec{k}| < \vec{G}_{kesilim})$ temel set sonlu bir büyüklüğe indirgenir. Başka bir ifadeyle, maksimum kesilim kinetik enerjisinden daha düşük kinetik enerji sunan \vec{G} vektörleri seçilerek $(\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{kesilim})$ temel set küçültülür. Potansiyelimsilerin kullanımı, kesilim değerini ($E_{kesilim}$), dolayısıyla da genişlemenin boyutunu azaltır.

3.3.2. Potansiyelimsi (psüdotansiyel) metot

Bir atomda yer alan elektronlar valans ve kor elektronları olmak üzere ikiye ayrılır. Örneğin alüminyumun atom numarası 13'tür. Elektron dağılımı $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$ ve $3p^1$ şeklindedir. $1s^2, 2s^2$ ve $2p^6$ kor elektronları çekirdeğe yakın olup tüm tabakaları doldurmuş, valans elektronları ise çekirdeğe uzak olup tabakaları tam olarak doldurmamışlardır. Katıda kor elektronları atomun içerisine yani çekirdeğin etrafına yerleşmiştir. Valans elektronları ise bağa katılırlar. Katıların pek çok fiziksel özelliği, kor elektronlarından ziyade valans elektronları tarafından belirlenir. Bu nedenle potansiyelimsi metot geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda, kor elektronlarının ve güçlü iyonik potansiyelin yerine geçen zayıf bir potansiyelimsi kullanılır. Bu potansiyelimsi iyonik potansiyelin ve kor elektronların etkisinin birleşimini temsil eder. ψ gerçek dalga fonksiyonu ϕ düz (smooth) kısım ile kor kısmın toplamıdır ve

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.33)$$

ile verilir. b_c, ϕ ve ϕ_c birbirine ortogonal olduğu durumda tanımlanır.

$$\langle \phi_c | \psi \rangle = 0 = \langle \phi_c | \phi \rangle + b_c \quad (3.34)$$

Eş. 3.34'deki b_c değerlerini kullanırsak, Schrödinger denklemi;

$$H\phi + \sum_c \varepsilon - E_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi = \varepsilon\phi \quad (3.35)$$

E_c kor durum özdeğeridir ve bu eşitlik;

$$H + V_R \phi = \varepsilon\phi \quad (3.36)$$

ile veya

$$T + V_{ps} \phi = \varepsilon\phi \quad (3.37)$$

ile açıklanabilir. Burada V_R itici potansiyel operatörüdür. Bu operatör Phillips ve Kleinman [55] tarafından potansiyelimsi;

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.38)$$

şeklinde zayıf(weak) ve düz(smooth) potansiyel operatörlerinin toplamı olarak yazılabilir. V_R itici ve V_A çekici potansiyeldir. Eş. 3.37 düzlem dalga basis seti ve zayıf potansiyeller yoluyla düz dalga fonksiyonlarını kullanan özdeğerler için çözülebilir. Eş. 3.37 deki özdeğerler Eş. 3.1'deki özdeğerlere benzerken ψ gerçek

dalga fonksiyonu ϕ ye benzemez. Eş. 3.37 Kohn-Sham eşitlikleri gibi Schrödinger'in potansiyelimsi dönüşümüdür.

Potansiyelimsi fikri, 1930'larda Fermi ve Hellmann'ın Schrödinger denklemini valans elektronları için çözmeyi önerdiği tarihlere dayanır. Bu görüş daha sonra gelişmiş, ultra yumuşak potansiyelimsi (Ultra Soft Pseudopotential (USPP)) [56] ve Projector Augmented Wave (PAW) [57] gibi metotların oluşmasına sebep olmuştur. Sözde (pseudo) dalga fonksiyonlarının, kor bölgesinde mümkün olduğu kadar yumuşak (soft) olması sağlanırsa kesilim enerjisinin önemli ölçüde indirgenmesi sağlanabilir. Bunu başarabilmek için de ortagonallik şartı ortaya konmalı ve daha sonra elektron yoğunluğu, elektronik yükün tamamının geri kazanılması için kor bölgesinde genişletilmeli. Sonuç olarak elektron yoğunluğu, birim hücre boyunca genişleyen yumuşak bölüm ve kor bölgesinde yerleşmiş sıkı bölüm olmak üzere ikiye ayrılır. Bu tip bir potansiyel, USPP olarak bilinir. USPP yaklaşıma göre çok küçük düzlem dalga kesilimi ve böylece çok az sayıda düzlem dalga hesaba katılır.

PAW metodu karmaşık dalga fonksiyonlarını hesaplanması kolay olan 'sözde'dalga fonksiyonları ile eşleştirir $|\psi_{\text{tüm-el}}\rangle = \hat{T}|\psi_{\text{sözde}}\rangle, \hat{T}$; dönüşüm operatörü olup $\hat{T} = 1 + \sum_{a,i} |\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{P}_i^a|$ şeklinde verilir. 2. terim, tüm elektron atomik orbitali (bir boyutlu atomik hesaplamalardan düzenlenir), 3. terim sözde atomik orbital, 4. terim ise projektör fonksiyonudur. Schrödinger denkleminin çözümü ile 'sözde'dalga fonksiyonları elde edilir. Daha sonra da projektör fonksiyonları yardımıyla da gerçek yoğunluk elde edilir.

USPP ve PAW potansiyelleri karşılaştırılırsa;

- 1- Her iki metotta da, projektörler ve yardımcı fonksiyonlar kullanılır.
- 2- Her iki metot da, önemli ölçüde atom başına az sayıda düzlem dalga

kullanılmasına imkan verir.

- 3- PAW potansiyellerinin oluşturulması için USPP'ye göre daha az parametreye ihtiyaç vardır.
- 4- PAW potansiyeli, manyetik potansiyeller, alkali ve toprak alkali elementler, periyodik tablonun solundaki 3d elementleri, lantanitler ve aktinitler için iyi bir yaklaşıklık sunar.
- 5- Bazı sistemlerde USPP, PAW'a göre biraz daha hızlı sonuçlar verir.

3.4. Momentum Uzayında Kohn-Sham Denklemleri

Bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsü, onun kristal örgüsünü verir. Bir kristalin verdiği kırınım deseni ise kristalin ters örgüsünün bir görünümüdür. Kristal örgü, reel uzayda veya keyfi uzaydaki bir örgüdür. Ters örgü, Fourier uzayındaki bir örgüdür. Dalga vektörleri her zaman Fourier uzayında alınır. Fourier uzayındaki her noktanın bir anlamı olabilir, fakat \vec{G} ters örgü vektörü ile tanımlanan noktaların özel bir önemi vardır. Düzlem dalgalar, $(e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}, \vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3)$ Kohn-Sham denklemlerinin sabit bir potansiyelde çözümleridir ve Bloch formuna sahiptirler. Düzlem dalgalar analitik olarak basittir ve hesaplamalar hızlı Fourier dönüşümleri yardımıyla verimli bir şekilde elde edilir. Bu yüzden uygun bir baz olarak seçilirler. Ancak, etkin potansiyel güçlü Coulomb potansiyelini içerir ki bu potansiyel iyon yakınında dalga fonksiyonlarını güçlü bir şekilde değiştirmektedir. Bu nedenle Kohn-Sham orbitallerini doğru olarak açıklamak için çok sayıda düzlem dalga kullanılmalıdır.

Eş. 3.37'nin momentum uzayına çevrilmesi amacıyla;

$$T + V_{ps} \phi_{k,n}(\vec{r}) = \epsilon_{k,n} \phi_{k,n}(\vec{r}), \quad (3.39)$$

yazılır. Burada r elektronik pozisyon, k ilk Brillouin zone bölgesinde elektronun dalga vektörü ve n ise enerji bant indeksidir. Katı kristaller için $V_{ps}(\vec{r})$ Fourier genişlemesi kullanılarak genişletilebilir.

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_G V_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (3.40)$$

G ters örgü vektörü, V_{ps} local potansiyel, V_G ise V_{ps} 'nin Fourier bileşenidir.

Potansiyelimsiler ile Kohn-Sham denklemlerini çözmeye standart yaklaşım elektron dalga fonksiyonlarını çözmektir.

Biz hesaplamalarda düzlem dalga temel setlerini kullanırız. n bantında k dalga vektörlü bir elektron için düzlem dalga ifadesi;

$$\phi_{k,n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0\Omega}} \sum_G A_{k,n}(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.41)$$

Burada $N_0\Omega$ kristalin hacmi, G ise ters örgü vektörüdür. Elektronik dalga vektörü olan k ise birinci Brillouin bölgesinde bulunur. Düzlem dalgaların sayısı gibi temel setin boyutu $\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 \leq E_{cut}$ gibi bir üst kesilim kinetik enerji tarafından hesaba katılır. $A_{k,n}(\vec{k} + \vec{G})$ ise $\phi_{k,n}(\vec{r})$ 'nin Fourier uzay temsilidir. Eş. 3.40 ve 41 Eş. 3.39'da yerine yazılırsa;

$$\sum_G A_{k,n}(\vec{k} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{G'} V_{G'} e^{i\vec{G}'\cdot\vec{r}} - \epsilon_{k,n} \right\} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{r}} = 0 \quad (3.42)$$

Birkaç matematiksel işlemden sonra;

$$\sum_{\vec{G}} A_k \vec{k} + \vec{G} \left[\left\{ \frac{\hbar^2 \vec{k} + \vec{G}^2}{2m} - \varepsilon_{k,n} \right\} \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{ps} \vec{G}' - \vec{G} \right] = 0 \quad (3.43)$$

Eş. 3.43, Schrödinger denkleminin (Eş. 3.37 ya da Eş. 3.39) momentum uzay temsilidir. Eş. 3.43'ün ihmal edilemez çözümleri determinantsal çözümlerle elde edilir.

$$\left[\left(\frac{\hbar^2 \vec{k} + \vec{G}^2}{2m} - \varepsilon_{k,n} \right) \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{ps} \vec{G}' - \vec{G} \right] = 0 \quad (3.44)$$

Screened pseudopotansiyelin Fourier bileşeni olarak $V_{ps} \vec{G}' - \vec{G}$;

$$V_{ps} \vec{G}' - \vec{G} = W_{ps} \vec{G}' - \vec{G} + V_H \vec{G}' - \vec{G} + V_{xc} \vec{G}' - \vec{G} \quad (3.45)$$

olarak açıklanır. Burada W_{ps} iyonik potansiyelimsidir. $V_{ps} \vec{r}$ kristal potansiyeli ise çakışmayan atomik potansiyelimsilerin bir toplamı olarak oluşturulabilir.

$$\begin{aligned} V_{ps} \vec{r} &= \sum_{j=\text{tiimatolar}} v_j^{\text{atomik}} \vec{r} \\ &= \sum_p \sum_b v_b^{\text{at}} \vec{r} - \vec{p} - \vec{\tau}_b \end{aligned} \quad (3.46)$$

Burada p genel örgü noktası veya vektörüdür. R elektronun pozisyonu ve τ ise ilkel birim hücredeki b'inci iyonun pozisyonu veya temel atom vektörüdür. Sonraki varsayım; $v^{\text{at}} \vec{r} - \vec{p} - \vec{\tau}_b = v^{\text{at}} |\vec{r} - \vec{p} - \vec{\tau}_b|$ dir. Sonra;

$$\begin{aligned} V_{ps} \vec{r} &= \sum_p \sum_b v_b^{\text{at}} |\vec{r} - \vec{p} - \vec{\tau}_b| \\ &= \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (3.47)$$

Bu ifadeyi $e^{-i\vec{G}'\cdot\vec{r}}$ ile çarpıp ve integralini alırsak;

$$\sum_{\vec{G}} \int_V \vec{G} e^{i\vec{G}-\vec{G}'\cdot\vec{r}} d\vec{r} = N_0 \Omega \vec{G} \quad (3.48)$$

$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{p} - \vec{\tau}_b$ ve $d\vec{r}' = d\vec{r}$ alınıp birkaç işlemten sonra;

$$\begin{aligned} V \vec{G} &= \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_p \sum_b \int d\vec{r} v_b^{at} |\vec{r} - \vec{p} - \vec{\tau}_b| e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_p \sum_b \int d\vec{r}' v_b^{at} |\vec{r}'| e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}' - i\vec{G}\cdot\vec{p} - i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_b} \\ &= \frac{1}{N_0 M \Omega_{at}} \sum_p \sum_b e^{-i\vec{G}\cdot\vec{p} - i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_b} \int d\vec{r}' v_b^{at} |\vec{r}'| e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}'} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Burada N_0 birim hücre, Ω birim hücre hacmi, M ise birim hücredeki atom sayısıdır.

$$\begin{aligned} V \vec{G} &= \left[\frac{1}{M} \sum_b e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_b} v_b^{at} |\vec{G}| \right] \\ &= S \vec{G} v |\vec{G}| \end{aligned} \quad (3.50)$$

Bu ifadedeki $S \vec{G}$ yapı faktörü $V \vec{G}$ ise atomik yapı faktörü (atomik potansiyelimsi) dür.

3. 5. İyonik Pozisyona Göre Enerjinin Türevi

Toplam enerjinin birinci türevi aşağıdaki gibi tanımlanır. Birinci türev bize iyonlar üzerindeki kuvveti verir.

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (3.51)$$

x_i tek bir iyonun serbestlik derecesidir. E toplam enerji ise;

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.52)$$

\hat{H}_{KS} Kohn-Sham Hamiltoniyeninin yaklaşım formu, Ψ Kohn-Sham formülasyonunda bahsedilen, birbiriyle etkileşmeyen elektronların normalize edilmiş dalga fonksiyonlarıdır. Böylece;

$$\begin{aligned} F_i &= -\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \\ &= -\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \rangle \end{aligned} \quad (3.53)$$

Burada \hat{H}_{KS} , Hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar temel durumlarında olduğu zaman Ψ bu operatörün özfonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi . \quad (3.54)$$

Eş.3.53'ü sadeleştirirsek;

$$F_i = -\left[E \langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \rangle + E \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \right] \quad (3.55)$$

elde edilir. İlk iki terim;

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.56)$$

$\langle \Psi | \Psi \rangle$, dalga fonksiyonunun normalizasyonudur ve türevi sifira eşit olunca sabit olur. Böylece enerjinin birinci türeviyle ulaştığımız sonuç Hamiltoniyenin türevinin beklenen değerini verir:

$$F_i = - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \quad (3.57)$$

Bu ifade Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [58].

Sonuç olarak eğer temel durum Kohn-Sham dalga fonksiyonu bilinirse kuvvetler hesaplanabilir. İlk türevi elde etmek için dalga fonksiyonunun iyonik pozisyona göre türevini hesaplamaya gerek yoktur. Fakat bu sonuç dalga fonksiyonunun Kohn-Sham Hamiltoniyenin doğru öz durumunun olmasına dayanır.

3.6. Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi

Katıhal fiziğinde ters örgü; bir kristalin elektronik, titreşim özelliklerini incelememiz için gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasını sağlar. Ters örgü vektörlerinin kullanılma sebeplerinin en önemlileri; Heisenberg belirsizlik ilkesidir. Bu ilkeyle momentum uzayına geçiş yapılır. Momentuma ulaşmak elektronun konumuna ulaşmaktan daha kolaydır. Diğer bir sebep; ilerleyen dalga fonksiyonu $\vec{\psi}_k \vec{r} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, $\vec{p} = \hbar k$ olmasıdır. Başka bir sebep olarak da gerçek uzaydaki atomik uzaklıkların küçük olmasıdır. Ters örgü uzayına geçince bu değer 1/uzaklık olarak belirtilmesi değeri büyültür. Sonuç olarak, işlemleri kolaylaştırmak amacıyla Brillouin bölgesi ters örgü vektörleri ile ifade edilirler [43]. Ters örgü vektörleri \vec{G} ile gösterilir. Ters örgü vektörü Eş. 3.58 ile ifade edilir:

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} n_j \vec{b}_j \quad (3.58)$$

Burada n_j değerleri sıfır olabileceği gibi, pozitif ve negatif tamsayı değerleri de alabilirler, \vec{b}_j değerleri ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin, gerçek ve ters örgüsünün hacimleri şu şekilde verilir:

$$\mathbf{V}_C = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \mathbf{V}'_C = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (3.59)$$

ifadede yer alan \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 nicelikleri, bildiğimiz gerçek örgünün temel örgü vektörleridir. Bunları kullanarak ters örgü için temel örgü vektörleri \vec{b}_1 , \vec{b}_2 , \vec{b}_3 gerçek örgünün yer değiştirme vektörleri cinsinden yazarsak:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (3.60)$$

Yüzey merkezli yapının ters örgüsünün temel örgü vektörlerini birim vektörler ve örgü sabiti cinsinden aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{2\pi}{a} (-i + j + k) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \frac{2\pi}{a} (i - j + k) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{a} (i + j - k) \end{aligned} \quad (3.61)$$

Bir kare örgünün (basit kübik) ters örgüsü de, bir kenarı $2\pi/a$ olan basit kübik bir kare örgü olur. bcc ve fcc örgüleri biri diğerine göre birbirinin ters örgüsüdür. Üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerinin ilkel vektörleri, $2\pi/a$ birimleri ile şu şekilde verilir:

<i>Basit kübik</i>	<i>b.hex.</i>	<i>fcc</i>	<i>bcc</i>	
$\mathbf{b}_1 = \langle 0, 0, 0 \rangle$	$\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right)$	$\langle 1, -1 \rangle$	$\langle 1, 1 \rangle$	(3.62)
$\mathbf{b}_2 = \langle 0, 1, 0 \rangle$	$\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0 \right)$	$\langle -1, 1 \rangle$	$\langle 0, 1 \rangle$	
$\mathbf{b}_3 = \langle 0, 0, 1 \rangle$	$\left(0, 0, \frac{a}{c} \right)$	$\langle 1, 1, 1 \rangle$	$\langle 1, 0 \rangle$	

Ters örgünün herhangi bir ilkel hücresinin hacmi de gerçek uzaydaki Bravais örgüsü için kullanılan mantıkla hesaplanır. Bu hacim, birinci Brillouin bölgesinin Ω_{BZ} hacmidir ve her hangi bir d boyut için;

$$\Omega_{BZ} = \det \langle \mathbf{b} \rangle = |b| = \frac{\langle \pi \rangle^d}{\Omega_{hücre}} \quad (3.63)$$

olarak verilir. Bu eşitlik, Ω_{BZ} ve $\Omega_{hücre}$ arasındaki ilişkiyi de gösterir. Bu formüller,

$$\Omega_{BZ} = |b_1| \quad \langle d=1 \rangle; \quad |b_1 \times b_2|, \quad \langle d=2 \rangle; \quad \text{ve} \quad |b_1 \cdot (b_2 \times b_3)|, \quad \langle d=3 \rangle$$

şeklinde geometrik biçimde de gösterilebilir.

Brillouin bölgesi

Ters örgü vektörlerinin oluşturduğu hacim *Brillouin bölgesi* (BZ)'dir. Bu bölge bir kristalin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerini yansıtır. Birinci Brillouin bölgesi (BZ); ters uzayda bir Weigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Başka bir ifadeyle, ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimli bölgedir. Bu nedenle öteleme simetrisi olan bir sistem için k simetrisinin tanımlandığı bir dalga fonksiyonunda geçerli olan Bloch teoremi birinci BZ'a uygulanır [59]. Burada dalga fonksiyonu için \bar{k} ile etiketlenen bir simetri tanımlanır. Birinci BZ'daki bütün \bar{k} değerleri üzerinden integral alınarak yoğunluk elde edilir.

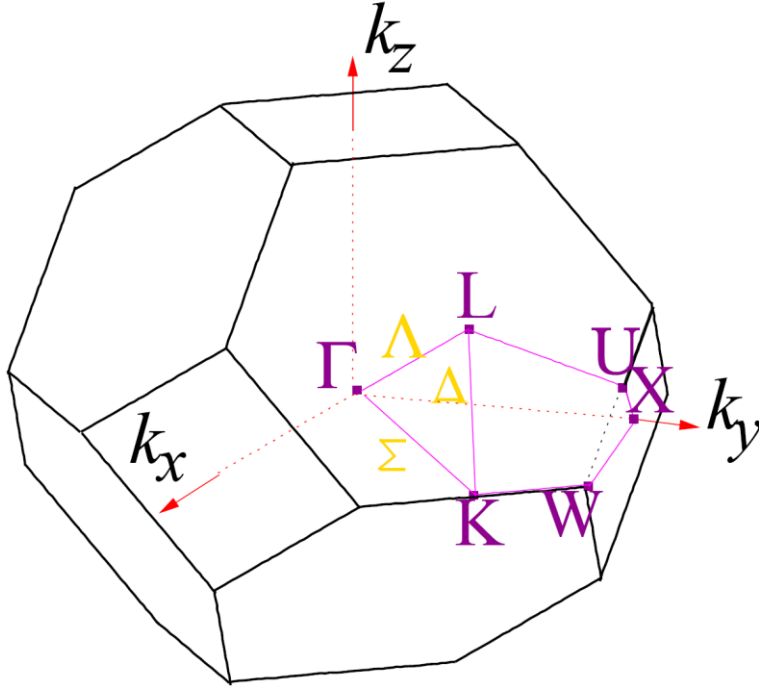
$$n_{\vec{r}} = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{1BZ} n_{\vec{k}} d\vec{k} \quad (3.64)$$

Burada $n_{\vec{k}} = \sum_{i=1}^N |\phi_{i,k}|^2$ dir. Sonsuz sayıdaki elektron için dalga fonksiyonlarını hesaplama problemi, sonsuz sayıda k noktasında sonlu sayıda elektronlar için hesaplamaya dönüştü. Fakat BZ da özelliklerin düzgün şekilde değişmesini bekleyebilirdik. Böylece integral, noktaların sonlu örneklemeyle k_j ve w_j yaklaşık olarak elde edilir.

$$n = \sum_j w_j n k_j \quad (3.65)$$

Bu noktaların uygun seçimi için çeşitli öneriler vardır. Örneğin Baldereschi [60], Monkhorst ve Pack [54] ve Chadi ve Cohen [61]. Farklı simetrik kristaller için özel k noktalarının iyi bir tanımı ve katıların elektronik yapıları ve fiziksel özelliklerinin hesaplanmasında kullanımı Evarestov ve Smirnov tarafından gösterilmiştir [62].

Yüzey merkezli örgü için Birinci Brillouin bölgesi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Buradaki taralı bölge Birinci Brillouin bölgesinin 1/48'i olan indirgenmiş Birinci Brillouin bölgesini gösterir [30]. Bu bölgenin sadece 1/48'i farklı noktalar içerir. Birinci Brillouin bölgesinin tamamı bu bölge ile doldurulabilir. Bölge içinde yer alan diğer noktaların simetrik olarak eşdeğerleri bu 1/48'lik kısımda vardır.



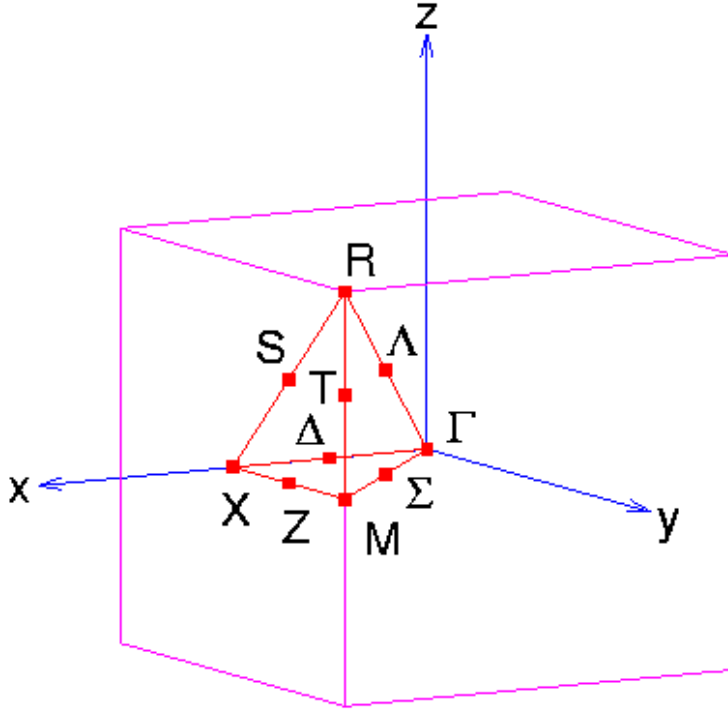
Şekil 3.1. Yüzey merkezli kübik için taralı bölge Birinci Brillouin bölgenin 1/48'i olan indirgenmiş Birinci Brillouin bölgesidir [30]. Γ , L , K , X , W , U noktaları ana simetri noktaları olarak adlandırılır

Ana simetri yönlerinin gösterilişi aşağıdaki gibidir:

$$\Delta = \Gamma(0,0,0) - X(0, \frac{2\pi}{a}, 0)$$

$$\Sigma = \Gamma(0,0,0) - K(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0) \quad (3.66)$$

$$\Lambda = \Gamma(0,0,0) - L(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$



Şekil 3.2. Basit kübik için Birinci Brillouin bölgesidir

Şekil 3.2’de ise basit kübik için Birinci Brillouin bölgesi verilmiştir. Γ , M , X , R noktaları ana simetri noktaları olarak adlandırılır. Ana simetri yönlerinin gösterilişi;

$$\Gamma X \left(X = \left(00 \frac{1}{2} \right) \right), \Gamma M \left(M = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \right) \text{ ve } \Gamma R \left(R = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \right) \quad (3.67)$$

gibidir. BZ’nin önemi; kırınım koşulu

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (3.68)$$

şeklinde verilen denklemin çarpıcı bir geometrik ifadesi oluşundadır [34]. Eş. 3.68’in geometrik yorumu, eğer \vec{k} , örgü vektörü \vec{G} ’yi dik olarak ikiye bölen düzlemde bulunuyorsa saçılma şartları sağlanıyordur şeklindedir [63]. Yüzey BZ (YBZ) ise yüzeye dik şekilde periyodikliğin tanımlanmasıdır.

4.BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

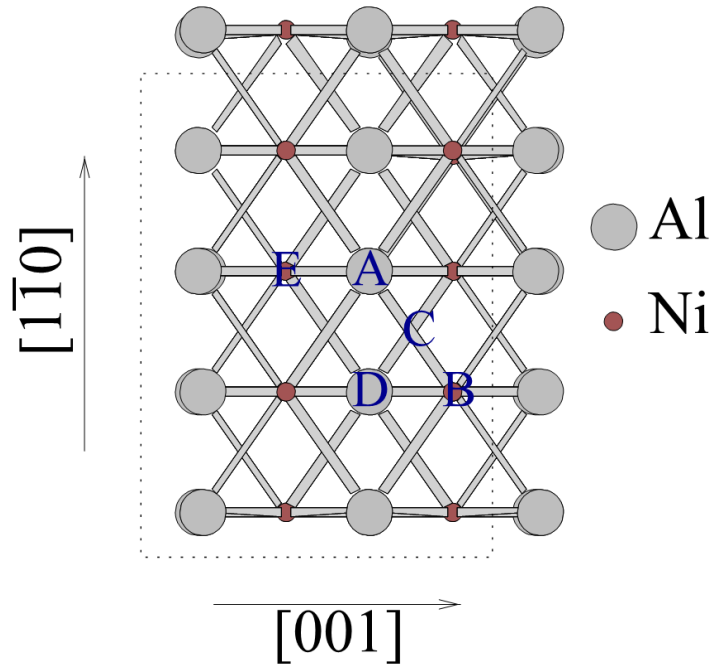
Bu bölümde NiAl ve Ni₃Al ikili alaşımının örgü sabiti hesabı ve NiAl(110) temiz yüzeyinin incelenmesi, NiAl(110) yüzeyi ile O, H, S, OH, SH, H₂O ve H₂S'nin tutunması ile ilgili *ab initio* çalışmalar ayrı ayrı bölümler halinde incelenmiştir.

4.1. Metot

Biz tüm *ab initio* hesaplamalarımızda VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) kodunu kullandık [64]. VASP; Viyana Üniversitesinde geliştirilen, psüdotansiyel ve düzlem dalga basis set kullanan *ab initio* kuantum-mekanik moleküler dinamik (MD) yapan bir koddur. VASP'taki uygulama sonlu sıcaklıktaki yerel yoğunluk yaklaşımına (LDA) dayanır ve her bir MD adımda anlık elektronik taban durumunun değerleri elde edilip geliştirilir [65]. İyonlar ve elektronlar arasındaki gelişme ultra yumuşak potansiyelimsi (USPP) ya da projector augmented wave (PAW) metot kullanılarak tanımlanır. Kuvvetler ve etkisi VASP ile kolayca hesaplanır ve taban durumundaki atom kararlılığı için kullanılır.

Hesaplamalarımızı yaptığımız metotda, Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları düzlem dalgaların temelinde 30 Ry kesilim enerjisine kadar genişletildi. Enerji kesilimi 30 Ry'den 40 Ry'e çıkarıldığında, temel parametrelerde önemli bir değişim gözlenmedi. Yapısal çalışmalar için bu kesilim enerjisi yeterli bulundu. Kesilim enerjisinin 40 Ry'e çıkarıldığı durumda, bağ uzunluğu gibi yapısal parametrelerin ve tutunma enerjilerinin hemen hemen hiç değişmediği gözlenmiştir. Elektron değiş-tokuş ve korelasyon terimleri için, lineer olmayan kor düzeltmesi içeren GGA'da Perdew ve Zunger tipi fonksiyon kullanıldı. Birim hücrede (2x2) yapılanmasında, Brillouin bölgesinde integrasyon için k noktalarının (4x4x1) Monkhorst-Pack ağı kullanılarak öz uyumlu çözümler elde edildi. NiAl'nin düşük indexli yüzeylerinden biri olan (110) yüzeyi kapalı yapıda ve stokiyometriktir. (Stokiyometrik yapıda Ni ve Al miktarının düzenlenmesi eşittir.) Tüm yüzeye tutunma çalışmalarında; PAW-GGA ile hesaplanan balk örgü parametresi (a=2,90 Å) kullanıldı ve NiAl(110) yüzeyi 2x2 birim hücre olarak alındı. İncelenen yapı; beş tabakadan oluşup toplam

20 Ni ve 20 Al atomu vardır. Ortadaki tabaka balk pozisyonuna sabitlenmiştir. Bu yüzey üzerinde Şekil 4.1’de gösterilen farklı tutunma noktaları seçilmiştir. Yüzeğe tutunan atom kaplaması, mono tabaka (ML) birimiyle ifade edilen, yüzeğe atom tutunmuş bölgelerin yüzey konsantrasyonunu karakterize eder. 1ML ifadesi, yeniden yapılandırılmamış ideal bir alttaş yüzeyinin her bir (1x1) birim hücresi için, yüzeğe tutunmuş bir tane atom ya da molekülün varlığını ifade eder. Başka bir ifadeyle, verilen bir yüzey yapısı için, yüzeğe tutunan atom kaplaması değeri, birim hücredeki atom sayısı başına yüzeğe tutunan atom sayısı ile verilir. Örneğin NiAl(110) yüzeyinin 2x2’lik birim hücresine bir atom tutunsun. Bu durumda 8 alttaş atomu başına 1 tane yüzeğe tutunan atom olduğu için kaplama değeri $\frac{1}{8}$ ML (0,125 ML) olarak ifade edilir. S, O ve H tutunması farklı mono tabaka (0,125 ML, 0,25 ML ve 0,5 ML) için incelenirken diğer çalışmaların tümünde 0,125 ML kullanılmıştır. Hesaplamaların tümünde kullanılan iki bileşenli NiAl(110) yüzeyi üzerinde alınan beş olası yüksek simetrik noktalar Şekil 4.1’de gösterilmiştir: Al tepe (A), Ni tepe (B), Ni-Al köprü (C), Ni-Ni köprü (D) ve Al-Al köprü (E).



Şekil 4.1. NiAl(110) yüzeyi üzerinde alınan tutunma noktaları. Noktalı çerçeve 2x2 yüzeyini belirtir

Yüzeyin adsorpsiyon enerjisi bulunurken aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır [66]:

$$E_{ads,X} = E_{X/NiAl}^{tot} - (E_X^{tot} + E_{NiAl}^{tot}) \quad (4.1)$$

Burada $E_{X/NiAl}^{tot}$, adsorpsiyon işleminden sonra sistemin toplam enerjisi, E_X^{tot} izole olmuş X atomunun taban durum enerjisi ve E_{NiAl}^{tot} temiz (clean) NiAl(110) yüzeyinin enerjisidir. İzole olmuş atomun (molekül) enerjisinin hesabında içinde atom (veya molekül) ve kenarı 20 Å olan kübik bir kutu düşünülmüştür.

4.2. NiAl ve Ni₃Al İkili Alaşımının Atomik ve Elektronik Yapı İncelemesi

NiAl alaşımları yüksek sıcaklık uygulamalarında ve bimetalik (iki metalden oluşan) katalizörlerde kullanılan endüstriyel olarak önemli bir hafif alaşımlı malzemelerdir. NiAl güçlü ikili alaşımların prototipidir.

NiAl yapısında ve yüzeyinde çeşitli elementlerin alaşım davranışına ilgi yoğundur. Bu çalışma ile en çok çalışılan ve kararlı yapılardan NiAl (B₂) ile Ni₃Al (L1₂) yapıları incelenmiştir.

4.2.1. Örgü sabitinin hesaplanması

Denge durumundaki örgü sabitini belirleyebilmek için farklı enerjilerde örgü sabitlerini değiştirerek kristalin enerjileri hesaplanmış, bu değerler Murnaghan Hal Denkleminde fit edilmiştir. Hesaplamalarımız deneysel örgü parametresi kullanılarak yapılmıştır. Murnaghan Hal Denklemi [67];

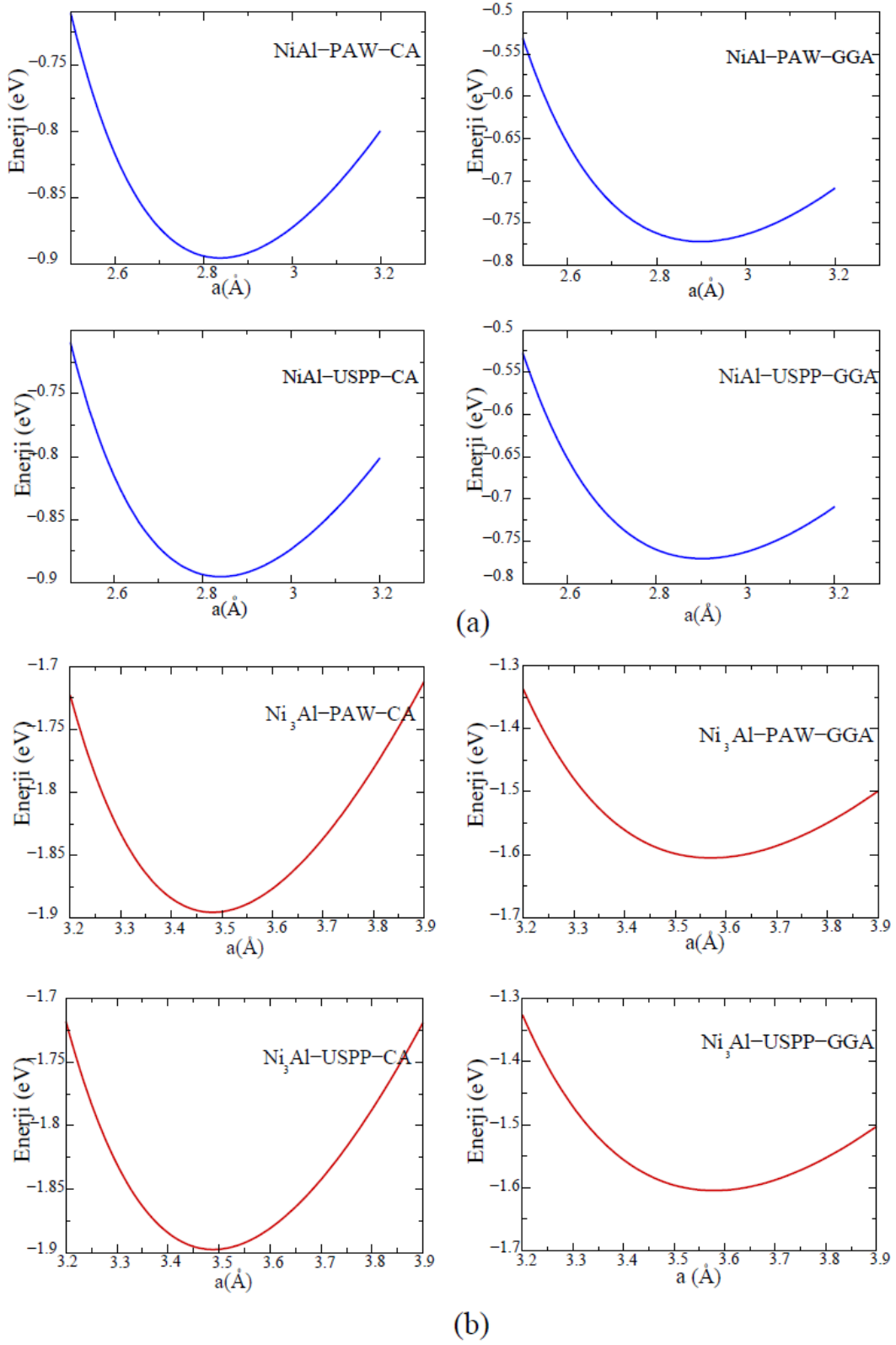
$$E_{toplam} = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{E_0/V}{B_0 - 1} + 1 \right] \quad (4.2)$$

eşitliği ile verilir.

Çizelge 4.1. NiAl (B_2) ve Ni₃Al ($L1_2$) yapıları için hesapladığımız ilk dört örgü parametresi ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar. (* ile belirtilenler VASP'ta yapılan çalışmalardır)

	a(Å)-NiAl	a(Å)- Ni ₃ Al
PAW-CA	2,84	3,48
PAW-GGA	2,90	3,57
USPP-CA	2,84	3,49
USPP-GGA	2,90	3,58
EXP. [68]	2,89	3,56
EXP. [69]	2,89	
LDA [69]	2,85	
LDA-GGA [70]	2,90	
PAW-GGA [66]*	2,88	
PAW-GGA [71]*	2,89	
USPP-GGA [72]	2,94	
USPP-GGA [73]*	2,85	
LDA-USPP [74]*	2,84	
Teor. [75]		3,53
Teor. [76]		3,55
XANES-FLAPW-GGA [77]		3,57

NiAl (B_2) ile Ni₃Al ($L1_2$) yapılarının hesaplanan örgü parametreleri Çizelge 4.1'de deneysel sonuçlar ile listelenmiştir. Beklenildiği gibi LDA (CA) ile örgü parametresi deneysel örgü parametresinden düşük, GGA da ise büyük çıkmıştır. Hesaplanan değerlerin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Çalışmalarımızda elde ettiğimiz PAW-GGA değeri kullanılmıştır. Ayrıca NiAl (a) ve Ni₃Al (b) için PAW-CA, PAW-GGA, USPP-CA ve USPP-GGA potansiyelleri ile elde edilen örgü parametrelerinin enerjiye bağlı değişim grafiği çizilmiş ve beklenen parabolik davranışı göstermiştir. Örgü aralığı eğrisine karşılık gelen enerjinin minimum değeri taban durum bağlanma enerjisi olarak verilir.



Şekil 4.2. PAW-CA, PAW-GGA, USPP-CA ve USPP-GGA potansiyelleri ile örgü parametresi hesabı (a) NiAl ve (b) Ni₃Al

4.2.2. NiAl (B₂) balk için atomik ve elektronik yapı incelemesi

NiAl (B₂) kristal yapısı

NiAl en basit metalik bileşenlerden biridir. CsCl yapıda kristalleşir. İç içe giren iki basit kübik örgüden (Ni ve Al) oluşur. Böylece NiAl'nin kristal yapısı bcc olur.

İlkel Birim Hücre Vektörleri:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}$$

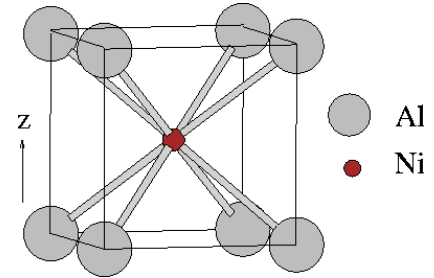
$$\vec{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{z}$$

Baz Vektörleri:

$$\vec{b}_1 = 0(Al)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z}(Ni)$$



Şekil 4.3. NiAl(B₂) kristal yapısı

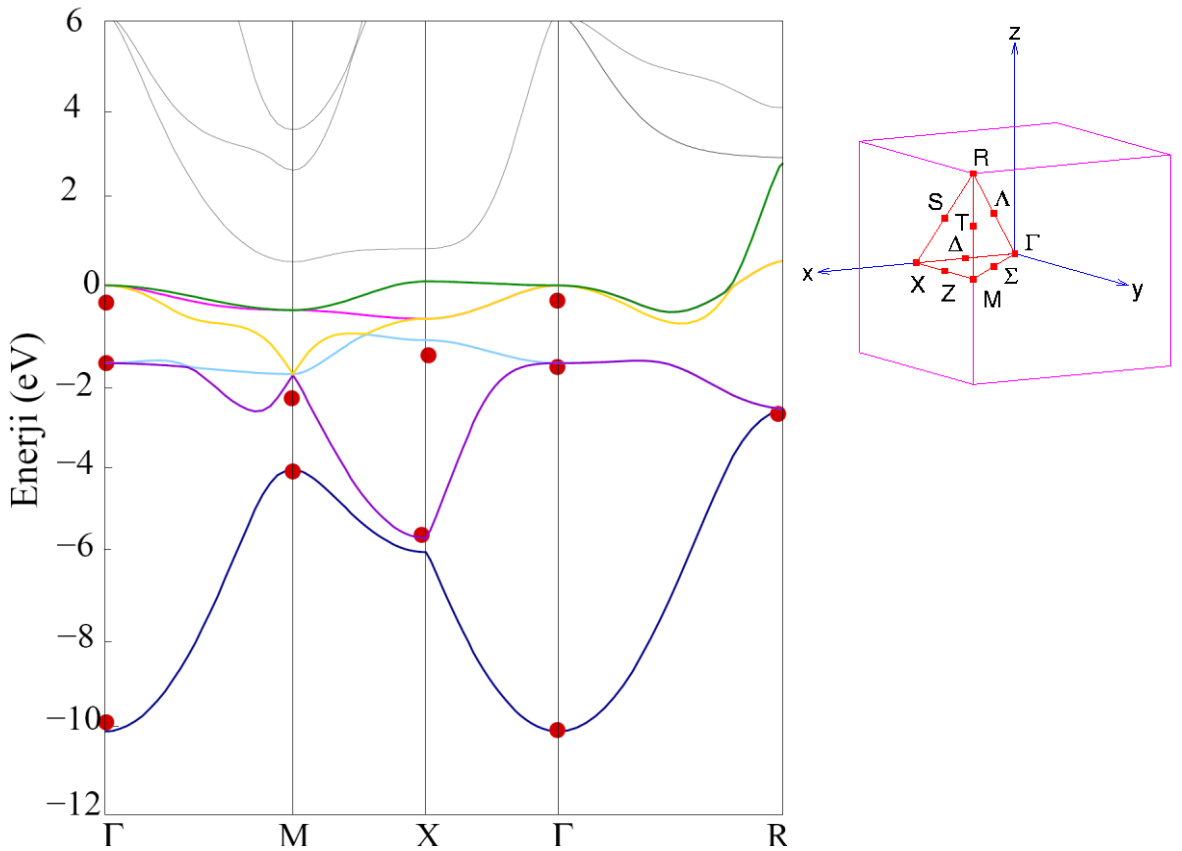
NiAl büyük bir oluşum ısısı oranına sahip olduğu için kararlı yapıdadır (0,61eV/atom). Bu yapı iki elemental metalden oluşur: Al ve Ni.

Alüminyum; hemen hemen serbest elektron modelinin klasik örneklerinden biridir. Al'nin elektronik yapısı, psüdotansiyel ve düzlem dalga ile anlaşılabilir [78]. Al, sp elektronu elementidir. Nikel ise güçlü d valans elektronlarıyla geçiş metalinin klasik bir örneğidir. Yaklaşık serbest elektron sp bant hibritleşmesi ve buna karşılık gelen 3d dar bantından oluşan elektronik yapıdadır [79]. d bantı genişliği ≈ 4 eV'tur. Bu genişlik 'localized' ve 'extended' davranış arasında sınırlıdır. Örneğin saf Ni'nin fotoelektron spektrası; söylenen bir daralmayı (ilgili bant yapısı hesaplamalarında [80-82] ve Coulomb etkileşme [83] noktasında gücü belirten bir "two hole satellite" özelliği [80, 84, 85] gösterir. NiAl magnetik değilken nikel ferromagnetiktir ve 627K Curie sıcaklığına sahiptir [86]. Örgü sabiti, magnetik momenti (0,56 μ_B /atom) ve nikelin Fermi yüzeyi bant yapısının çizimi ile tamamen anlaşılmasına rağmen Curie

sıcaklığı ve Curie sıcaklığı üzerindeki elektronik yapısının doğası hala anlaşılammaktadır. NiAl'deki Ni atomları arasındaki uzaklık saf Ni'dekinden daha fazla olduğu için d durumu daha sınırlı olmalı ve d bantı daralmış olmalıdır. Yinede NiAl bant teorisiyle tanımlanabilen iyi bir metaldir.

NiAl (B₂) bant yapısı

NiAl'nin balt bant yapısı hesaplandı. NiAl'nin balt Brillouin Zone'u basit kübiktir (sc). Brillouin Zone'da 6 simetri yönelimi merkezden (Γ) sınıra 3 ve yüz boyunca 3'tür. Başlıca simetri noktaları gösterildi (Şekil 4.4.). Bant yapısı elde edilirken ΓX ($X=(00\frac{1}{2})$), ΓM ($M=(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$) ve ΓR ($R=(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$) yönelimleri dikkate alınmıştır. E_F enerji birimi eV'dur. Balt NiAl için birim hücre başına 13 değerlik (valans) elektronu vardır. İlkel birim hücrede iki elektron olacağı için NiAl'nin bant yapısında 6 dolu bant görülmektedir.



Şekil 4.4. NiAl bant yapısı hesabı. İçi dolu noktalar deneysel değerlerdir

Lui ve ark. NiAl alaşımının bant yapısını incelemiş ve ilk durum bantlarını Fermi seviyesinin altında, serbest elektron benzeri olarak gözlemlemişlerdir. Bu bantların çoğunlukla Al s ve p durumlarından olduğunu, Ni d bantının aslında -1 ile -4 eV enerji aralığında ve bu oranda bazı p-d karışımı olduğunu belirtmişlerdir [87].

NiAl için bizim bant yapısı hesabımız angle-resolved fotoemisyon deneyiyle [87] uyum içindedir. Bu uyum Şekil 4.4'de görüldüğü gibi Fermi seviyesi kenarında düz bant olmadığı için sağlanır. (Ni₃Al'de ise Fermi seviyesi kenarında düz bant vardır.) NiAl alaşımı paramanyetiktir. Şekilde 4.4'de görüldüğü gibi bant yapısında bant aralığı yoktur. Dolayısıyla NiAl metalik özellik gösterir. NiAl bant yapısında görülen dolu yuvarlaklar deneysel değerlere karşılıklı gelir ve bizim değerlerimizle uyumludur [87].

4.2.3. Ni₃Al (L₁₂) balt için atomik ve elektronik yapı incelemesi

Yıllardır deneysel ve teorik çalışmalar zayıf magnetik maddeler üzerine artmıştır. Çünkü bu maddeler alışılmamış elektronik ve magnetik özellikler sergiler. Güçlü bir değiş-tokuş (exchange) olmasında fononlar ve spin dalgalarının rolünün anlaşılması üzerine Ni₃Al magnetik alaşımı düzeni ilk ilgiyi çekmiştir [88]. Çünkü zayıf ferromagnetik özelliği nedeni ile Ni₃Al (L₁₂) yapısı kararlı yapıdır [68]. Bu yapının elektronik özelliği hem deneysel hem de teorik LMTO (Linear Muffin Tin Orbital) yöntemi ile belirlenmiştir [68, 89]. Aynı Şekilde bu başlık altında Ni₃Al (L₁₂) kristal yapısını ve elektronik bant yapısı incelenmiştir.

Ni₃Al (L₁₂) kristal yapısı

Ni₃Al ün basit kübik birim hücresinin küp köşelerinde Al ve yüzeyin merkezinde Ni atomu yer alır. Ni₃Al çok küçük magnetik moment ve düşük kritik sıcaklık (birim hücre başına 0,23 μ_B) [90] ve T_c=41 K'li zayıf ferromagnetik) [91] özelliğine sahip bir magnetik alaşımdır. Optikal özellikler [92], elastik sabitler [93-97], nötron saçılması [98], ısı kapasitesine magnetik alan etkisi [99], düşük sıcaklık, özısı [100] ve magnetik özellikleri içeren [90-91] Ni₃Al üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Jian-hua ve ark., LMTO metodu kullanarak Ni_3Al 'nin yapısal kararlılığı ile ilgili soruları belirlemiştir. Ancak Fermi yüzeyini hesaplamamıştır. Deneysel değerler ve önceki hesaplamalar arasındaki uyum bu bileşik için pek parlak değildir[76].

İlkel Birim Hücre Vektörler:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{z}$$

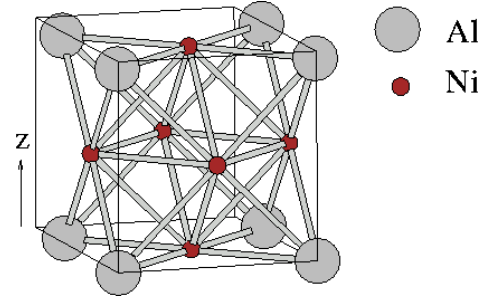
Baz vektörleri:

$$\vec{b}_1 = 0(\text{Al})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z}(\text{Ni})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{z}(\text{Ni})$$

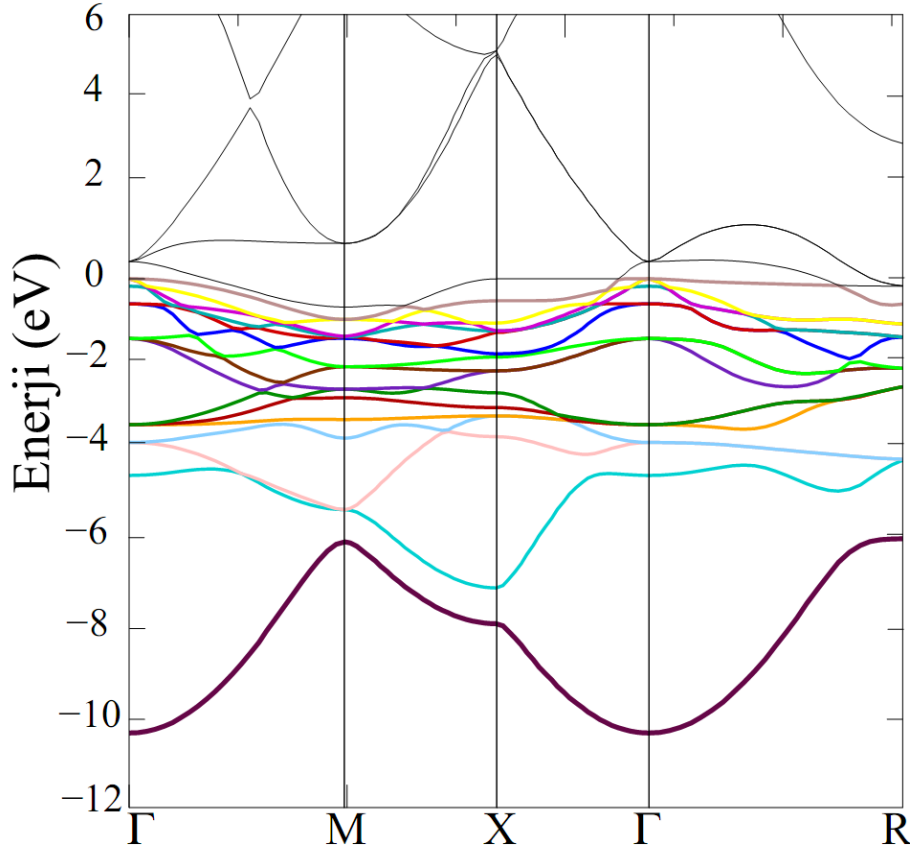
$$\vec{b}_4 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y}(\text{Ni})$$



Şekil 4.5. Ni_3Al ($L1_2$) kristal yapısı

Ni_3Al ($L1_2$) bant yapısı

Ni_3Al paramanyetiktir. Paramanyetik maddeler; manyetik kuvvetin etkisi ile kendisi manyetik olmadığı halde çekilen maddelere denir. Γ ve X noktası kenarlarında spektroskopik deneylerde görülen optikal geçişler mümkündür [92]. Ni_3Al ise Fermi seviyesi kenarında düz bant vardır. Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi bant yapısında bant aralığı yoktur. Dolayısıyla Ni_3Al metalik özellik gösterir. Bant yapısı elde edilirken ΓX ($X=(00\frac{1}{2})$), ΓM ($M=(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$) ve ΓR ($R=(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$) yönelimleri dikkate alınmıştır. Fermi enerjisine katkının çoğu Ni atomlarından gelir. Özellikle de d durumundan. Fermi enerjisinin aşağısında ise tüm enerjiye oranla Al atomlarından gelen katkı çok küçüktür.



Şekil 4.6. Ni₃Al bant yapısı hesabı

4.3. NiAl(110) Yüzeyi Üzerinde O, H ve S Atomunun Tutunması

NiAl farklı mekanik özelliklerinin yanında katalizör davranışı ile son çalışmaların ilgi odağı olmuştur [69, 101-102]. NiAl güçlü ikili alaşımların prototipidir. Bu alaşım yüzeylerinin kimyasal reaktivitesi alaşımların bileşeni ve yapısıyla çeşitlenir. Özellikle NiAl(110) yüzeyi, LEED (the first low-energy electron diffraction) ve MEIS (medium energy ion scattering) deneyleri tarafından hafif dalgalı bir yüzey yapısı olarak belirtilince son derece büyük bir ilgiye sahip olmuştur [103-104]. Buradaki dalgalı yapıda Al dizilimi yüzeyden dışa yükselir ve Ni dizilimi balka doğru büzülür. Kong ve Mele bu kararlılığın yüzey yük yoğunluğunun bir durumuyla sağlandığını ileri sürmüştür. Eğer Al atomları dışta durulmuş ise sp elektronlarının kinetik enerjilerinin azalmış olabileceği olarak açıklanır. Oluşan yük yoğunluğu Ni atomlarını balkın içine doğru itecektir. Dalgalanma; boşluğa hareket etmek için en

düşük yüzey enerjisi (E_s) sergileyen element ve daha büyük atomlar için tercih edilme olarak görünebilir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi Al’nin yarıçapı 1,43 Å dur ve Ni’nin yarıçapından %14 büyüktür ($r_{Ni}=1,25\text{Å}$). Bu durum bize daha büyük olan Al atomlarının boşluğa doğru hareket edeceğini söyler. Hem de Al(111)’in yüzey enerjisi [68] Ni(111)’in yüzey enerjisinden [70] son derece küçüktür. Yüzey enerjisi yüzey ayırım enerjisine katkı sağladığı için yüzeydeki atomlardan daha düşük yüzey enerjili bir safsızlığın yüzeye ayrılması daha olasıdır. Bu ayrılma yüzeyin dışına yükselen Al atomlu dalgalanma ile desteklenir. (100) ve (111) yüzeylerini enerjisi (110) yüzeyinden daha fazla olduğu için daha karmaşık ve diğer yüzey tabakalarından farklı yapıda olmasına rağmen tüm NiAl yüzeyleri oksijene karşı güçlü bir kimyasal reaktiflik gösterir. İnce Al_2O_3 filmler (110), (100) ve (111) yüzeylerinde kolayca üretilebilir [102,105]. Son zamanlarda NiAl(110) yüzeyi taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile zincirler ve metalik dimerslerin (dimers: doğrusal yapı) özelliklerinin incelenmesi gibi birçok çalışmada bir alt tabaka olarak kullanılmıştır [106-107].

Lozovoi ve ark., DFT hesaplamaları ile NiAl(110) yüzeyini oksijenle kaplamıştır. Onlar bir başlangıç konfigürasyonundan (Al-zengini bölge) bir bitiş konfigürasyonuna (Ni-zengini bölge) doğru atomik pozisyonlarının optimizasyonu için reaksiyon yolunu incelemişlerdir [108]. Onlar sonraki çalışmalarında ise adsorpsiyon kimyası ya da yüzey korozyonunun ilk aşamalarının mekanizmasını ve termodinamiğini çalışmak için atomik bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Hu ve ark. ise NiAl(110) yüzeyi üzerinde O atomunun tutunmasını çalışmış ve elektronik yapısı, atomik geometrisi ve enerji özelliklerinden oksidasyonun başlangıç aşamalarını çalışmışlardır [109]. Ayrıca oksijen ile aynı grupta bulunan kükürt atomu çalışılmaya değer bulunmuştur. Özellikle kükürt içeren bileşiklerin hidrokarbonların doğal kaynağında bulunması ve bu nedenle geçiş metalleri yüzeylerinin organosülfür çalışmasındaki endüstriyel önemi dikkat çekicidir [66].

Çalışmamıza ilk önce NiAl(110) temiz yüzeyi üzerine O, H ve S tutunmasını inceleyerek başlıyoruz. Bu çalışmada metot kısmında açıklandığı gibi NiAl(110) yüzeyi 2x2 birim hücre olarak alındı. İncelenen yapı; beş tabakadan oluşup toplam

20 Ni ve 20 Al atomu vardır. Bu yüzey üzerinde Şekil 4.1’de gösterilen farklı adsorpsiyon noktaları seçilmiştir. Bu noktalarda O, H ve S atomlarının geometrileri ve tutunma enerjileri belirlenmiştir. Bu atomların ayrı ayrı yüzey üzerindeki aktif noktalarının bulunması ile tutunmanın başlangıç aşamalarına ışık tutulacağı düşünülmektedir. Ayrıca O, H ve S atomlarının yüzey üzerine tutunma yolu (minimum enerjili reaksiyon yolu) incelenmiştir. Son olarak bu elementlerin yüzey üzerindeki düşük kaplaması çalışılmıştır.

Bu çalışmada O, H ve S’nin tutunmasında 0,125 ML, kaplamada ise 0,25 ML ve 0,50 ML kullanılmıştır. Hesaplamalarda iki bileşenli NiAl(110) yüzeyi üzerinde alınan beş olası yüksek simetrik noktalar Şekil 4.1’de gösterilmiştir: Al tepe (A), Ni tepe (B), Ni-Al köprü (C), Ni-Ni köprü (D) ve Al-Al köprü (E). Yapılan literatür çalışmalarında elementlerin yüzeye tutunmasında atom yarıçapının ve elektronegatifliğin etkisi belirtilmiştir. Daha büyük atom düşük yüzey enerjisine sahiptir. Bizim çalışmamızda en küçük adsorbe; O ve atomik yarıçapı 0,6 Å’dur. Ayrıca Ni ve Al’dan de küçüktür. bcc (110) yüzeyde küçük atomun davranışına baktığımızda O ve H’nin üçlü (threefold) noktalardan birine tutunacağını bekleriz. Küçük atomlar için bu nokta en uygundur. C ve S gibi daha büyük adsorbeler ise uzun-köprü (long-bridge, dördü koordinasyondur) noktasını tercih eder [66]. Ayrıca elektronegatifliği fazla olan elementler daha fazla adsorbe olur. Elektronegatifliği en büyük ile elektronegatifliği en küçük elementler arasına yani en büyük elektronegatiflik farkına elektron yerleşir. Polar kovalent bağlar oluşur. Örneğin S/NiAl(110) tutunmasına baktığımızda S, Ni ve Al’dan daha fazla elektronegatifdir. S en büyük, Al ise en küçük elektronegatifliğe sahiptir.

Çizelge 4.2.Kullanılan elementlerin atom yarıçapı ve elektronegatifliği

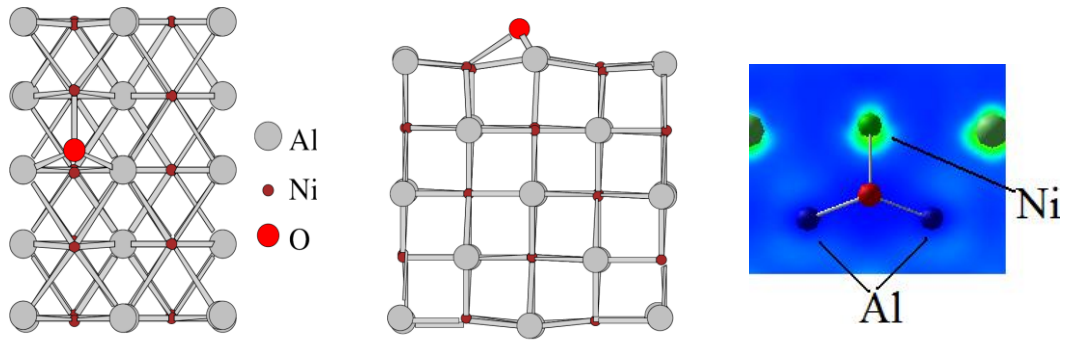
Element	$R_a(\text{Å})$	Elektronegatiflik
O	0,604	3,44
S	1,025	2,58
H	0,79	2,20
Ni	1,246	1,91
Al	1,432	1,61

4.3.1. O/NiAl(110) adsorpsiyonu

Oksitlenmenin başlangıç aşamalarının atomik boyutta anlaşılması; hem deneysel hem de teorik *ab initio* teknikleri kullanılarak birçok araştırmanın odağı olmuştur. Metal yüzeylerinin oksitlenmesi, özellikle heterojen katalizör ve korozyonu içeren metal-oksit ara yüzeyinin oluşumunda ve daha birçok alanda ilgi çekmektedir. Oksijen NiAl'nin bağlanması için zararlı olarak bilinir. Aslında oksijen birçok metaller ve alaşımlar için en yaygın parçalanma mekanizmaları arasındadır. Örneğin intermetalik NiAl, kolayca oksitlenir, uygun bir Al₂O₃ ince tabakasını oluşturabilir. Bu özellik deneysel çalışmalarda düzgün alüminyum ince tabakasının büyütülmesinde, delik ve çatlak gibi yapıların formülasyonu için kullanılır. NiAl bu amaç için saf Al'den daha uygundur. Çünkü Al düşük erime sıcaklığına sahip olduğu için kararlı konfigürasyon elde edilince düzgün alüminyum ince tabaka elde etmek mümkün olmaz [1]. NiAl(110) yüzeyi üzerindeki oksit ince tabakasının yapısı, yüzeyde bozuk noktaların oluşmasıyla ilgisi ve yüzeydeki adsorpsiyon teori ve deneylerin konusu olmuştur. Ayrıca oksijen bazı kristal alaşımların toza parçalanmasına da sebep olur. NiAl(110) üzerinde oksijenin adsorpsiyonu DFT-LDA hesaplamalarıyla teorik olarak çalışılmıştır [70, 108, 109]. Bu çalışmaların sonucunu dikkate alarak; oksijen atomlarının O-Ni bağından daha kısa olan O-Al bağıyla bağlı 2Al-Ni üçlü noktasına tutunacağını tahmin ederiz. Böylece oksijen Al etkili noktalar için bir tercihe sahiptir. Ancak hidrojen Ni etkili noktaları tercih etmektedir.

0,125 ML kaplama için Şekil 4.1'de belirtilen beş olası tutunma noktası incelendiğinde üç farklı bağlanma noktasına ulaşılmıştır: 2Al-Ni, Ni-Ni ve Ni-Al. Bu noktalardan 2Al-Ni noktası, Ni-Ni ve Ni-Al noktalarından daha enerjiktir. Relativ enerjileri karşılaştırıldığında 2Al-Ni noktası sırasıyla 0,86 eV ve 1,78 eV daha yüksek enerjilidir. Bu enerjilik nokta teorik [108] ve deneysel [110] çalışmalarla uyum içindedir. Aslında deneysel sonuçlar göstermiştir ki 550 K de NiAl(110) yüzeyinin oksidasyonu ince bir yapı oluşturur. Yani Al₂O₃ ve NiO karışımı yerine modelin tepesinde Al₂O₃ kristal filmini oluşturur. Bu da demektir ki O atomu yalnızca alaşımın Al bileşeni ile güçlü etkileşir. Deneysel olarak Al-O etkileşme tercihi LEED ve AES (Auger electron spectroscopy) çalışmalarında da görülmüştür

[110]. Bu durum O_2 'nin saf Al(111) yüzeyi üzerindeki ısısının saf Ni(111) ile karşılaştırıldığında daha büyük olmasıyla uyumludur [111, 112]. En kararlı nokta için adsorpsiyon enerjisi -3,74 eV olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak en düşük enerjili tutunma noktası olan 2Al-Ni incelendiğinde; O atomunun bir Ni atomu ve iki Al atomu ile bağ yaptığı görüldü (Şekil 4.7.). O-Al bağları eşit ve $d_{O-Al}=1,81 \text{ \AA}$ ve $d_{O-Ni}=2,02 \text{ \AA}$ uzunluğundadır. Bu en düşük enerjili tutunma noktası Hu ve ark. tarafından yapılan teorik çalışmayla uyumludur [109]. Elektronik yük yoğunluğu taslağında ise Ni'nin p_z orbitali görülmektedir (Şekil 4.7. sağ).



Şekil 4.7. En kararlı O/NiAl(110) yapısının (2Al-Ni) tepe (sol), yan (orta) ve elektronik yük yoğunluğu taslağının (sağ) görünüşü.

İkinci enerjilik nokta olan Ni-Ni köprü noktası (Çizelge 4.3.) incelendiğinde; O atomunun Al ile yaptığı O-Al bağından biri diğerinden daha kısa olduğu görülmüştür ($d_{O-Al}=1,95 \text{ \AA}$ ve $2,08 \text{ \AA}$). Bu durum oksijenin Al tercihli olmasıyla açıklanabilir. O-Ni bağ uzunlukları ise eşittir ($d_{O-Ni}=1,95 \text{ \AA}$). Bu noktanın adsorpsiyon enerjisi ise $E_{ads}=-2,88 \text{ eV}$ 'tur. Üçüncü enerjilik nokta olan Ni-Al noktası (Çizelge 4.3.) incelendiğinde; O atomu Al tercihli olduğu için Al atomuna biraz daha yaklaştığı ve dolayısıyla Al atomu ile bağ yaptığı görülmüştür. Ancak O-Al bağ uzunluğu $d_{O-Al}=1,91 \text{ \AA}$ ve O-Ni uzaklığı ise $d_{O-Ni}=2,19 \text{ \AA}$ değerindedir. Bu noktanın adsorpsiyon enerjisi ise $E_{ads}=-1,96 \text{ eV}$ 'tur.

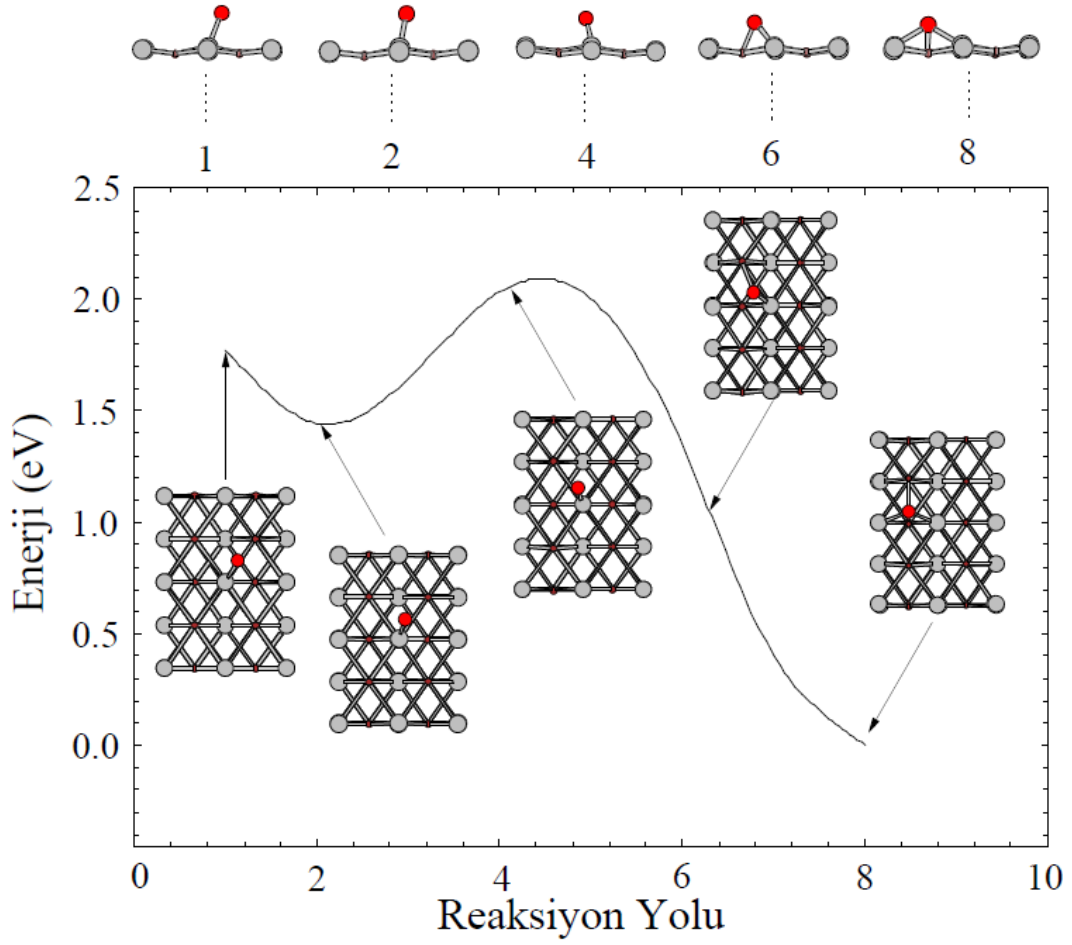
Tahmin edildiği gibi Al tercihli noktalar Ni tercihli noktalardan daha düşük adsorpsiyon enerjisine sahiptir. Çizelge 4.3'den de anlaşıldığı gibi O atomu 2Al-Ni noktası için daha enerjiktir. Ayrıca bulduğumuz değerler Ref. 108 ile uyumludur.

Çizelge 4.3. Oksijenin NiAl(110) yüzeyi üzerinde adsorpsiyon noktaları, bağ uzunlukları (d_{O-Al} ve d_{O-Ni}) ve yüzey enerjisi. Parantez içindeki değerler Ref. 108 'den alınmıştır. Adsorpsiyon enerjileri 0,125 ML için hesaplanmıştır

Tutunma Noktaları	d_{O-Al} (Å)	d_{O-Ni} (Å)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)	Relativ Enerji (eV)
2Al-Ni	1,81(1,84)	2,02(1,98)	-3,74	0,0
Ni-Ni	2,08,1,95(1,98)	1,95(1,97)	-2,88	0,86
Ni-Al	1,91(1,78)	2,19(1,88)	-1,96	1,78

Biz O, H ve S atomlarının NiAl(110) yüzeyi üzerindeki reaksiyon yolunu inceledik. Reaksiyon yolunun elde edilmesinde NEB (The Nudged Elastic Bant) algoritmasını kullandık. NEB; verilen bir başlangıç ve son durum arasındaki geçiş durumunun minimum enerji yolunu (MEP) bulmak için kullanılan bir metottur. NEB algoritması, sadece potansiyel enerji ve onun ilk türevini gerektirir. Geçiş durumu, MEB boyunca en yüksek enerji noktasına karşılık gelir. NEB, iyi tanımlanmış bir limitte minimum enerji yolunu birleştirir ve hesaplamalar sistemin boyutuyla yavaşça büyür. NEB algoritması benzer kodlarda kullanım için uygundur. Çünkü hesaplamaların çoğu değiş-tokuş bilgisi gerektirmeyen minimizasyonların grubuna bağlıdır [113].

Biz burada NEB metodunda O atomunun NiAl(110) yüzeyi üzerindeki en kararsız noktası ile (Ni-Al) en kararlı noktası (2Al-Ni) arasındaki reaksiyon yolunu inceledik. O atomu için başlangıç noktası Ni-Al köprü noktasıdır. Biz bu bölgeyi O atomunun kararsız olmasından dolayı geçiş durumu olarak tahmin ettik. En kararsız durum olan başlangıç noktasından hemen sonra yarı kararlı durum gözlenmiştir. Bu yarı kararlı durumdan sonra yaklaşık 0,59 eV değerinde bir enerji bariyeri hesaplanmıştır (Şekil 4.8.). Bu enerji bariyerini geçtikten sonra O atomu 2Al-Ni noktasına hareket eder ve 2,04 eV değerine kadar enerjide düşme olur. Bu noktada ayrı ayrı O-Al arasındaki atomik yapı parametresi 1,74 Å'dan 1,53 Å'a ve daha sonra 1,81 Å değerine O-Ni arasındaki atomik yapı parametresi ise 2,30 Å'dan 2,33 Å'a ve daha sonra 2,02 Å değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.8. O atomunun NiAl(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerji yoludur

Yapının en kararlı hali NEB konfigürasyonu 8'dir. Burada biz noktalar arasındaki geometride büyük farklılıklar bulduk. Özellikle bağ uzunlukları arasında büyük farklılıklar vardır. Al-O uzaklığındaki artış yüzeyin bu noktada düzleşmesi anlamına gelir. Bu durum minimum geçiş durumu çifti arasındaki daha büyük enerji farkına katkı sağlar.

4.3.2. H/NiAl(110) adsorpsiyonu

Metallerde ve alaşımlarda hidrojenin fiziği birçok sebepten artan bir ilgiye sahiptir. Bir yandan metal-hidrojen sistemlerinin pratik kullanımı vardır: Temiz enerji amacıyla hidrojen depolama, katalizörler ya da çekirdek radyasyonunun adsorpsiyonu. Diğer yandan da metallerde hidrojenin küçük miktarının dağılmasının

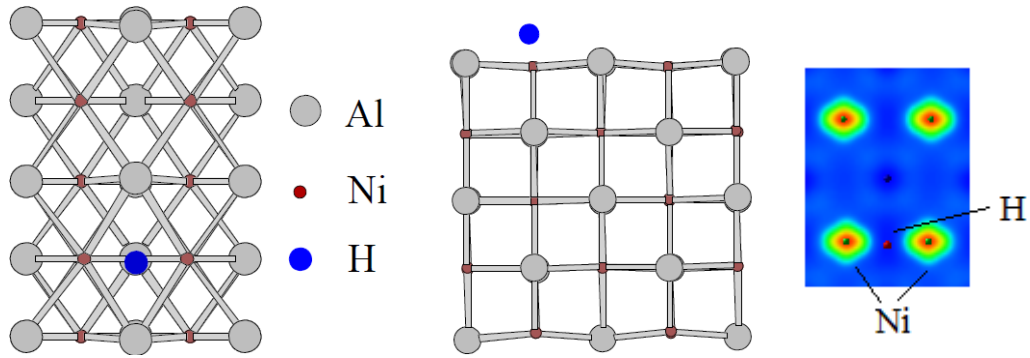
neden olduğu istenmeyen özellikler vardır (kırılganlık, çatlakların yayılması ve korozyon gibi). NiAl(110) yüzeyi ile hidrojenin etkileşmesi, yüzeyin katalizör etkilerini daha iyi anlaşılmasını sağlar [114]. Deneysel çalışmalar hidrojen adsorpsiyonu ile yüzey dalgasının büyüklüğünün kontrol edilebileceğini gösterir [115]. Hamer ve ark. teorik çalışmalarında temiz ve H kaplı NiAl(110) yüzeyinin DFT çalışmasını yapmıştır. H kaplı yüzeyin denge H pozisyonu Ni-Ni köprü kenarında ve Ni'den 0,95 Å yukarıda bulmuşlardır. Hidrojenin tek katman halinde yüzeye tutunması durumunda dalgalılığın tamamen kalktığını ve temiz yüzeydeki dalgalanmanın hidrojen çapının deneysel değerlerle karşılaştırıldığında fazla çıkması kadar hidrojen adsorpsiyonuna bağlı olarak da azaldığını tespit etmişlerdir.

He atomunun saçılmasına göre Ni-Ni üzerindeki atomik hidrojen adsorbu ikili köprü noktasıdır. DFT hesaplamaları içinde olan hem LDA hem de GGA H atomlarını Ni-Ni köprü noktasının hafif dışında adsorbe olduğunu tahmin eder [69]. H, Al ile etkileşmeyi enerjik olarak tercih etmez. Bunun anlamı H, Ni zengini bölgelere ayrılmayı tercih eder. Dolayısıyla H-Ni bağı kısa ve H-Al bağı uzundur. H-Al bağı daha zayıf ancak H-Ni bağı daha güçlü olacaktır (H ile kırılgan olacak) [114]. H₂ etkileşmesinin Al noktalarından daha çok Ni noktalarında güçlü olması gerçeği DFT-GGA hesaplamalarından kabul edilir (Ni'nin 3d orbitali ve H₂ bağları arasındaki karışmadan dolayı). H atomunun adsorpsiyonu gibi tüm metal atomları Ni-Ni köprü noktasında adsorbe olarak bulunur.

Biz bu çalışmada H atomu ile NiAl(110) yüzeyi etkileşmesini inceleyerek yüzeyin katalizör özelliklerini daha iyi anlamayı amaçladık. H adsorpsiyonu için yine beş farklı adsorpsiyon noktası düşündük (Şekil 4.1.). Tüm noktaların durulmasından sonra H atomu için dört farklı bağlanma noktası elde ettik. Bu dört noktadan 2Ni-Al noktası diğer üç noktadan (2Al-Ni, Ni-tepe ve Al-tepe) daha düşük enerjiye sahiptir. Bu üç noktanın relativ enerjileri sırasıyla 2Ni-Al ile karşılaştırıldığında 0,23 eV, 0,36 eV ve 1,05 eV değerindedir. He atomunun saçılması çalışmasına göre hidrojen atomunun adsorpsiyonu Ni-Ni köprü noktasıdır. Hem LDA hem de GGA ile yapılan DFT hesaplamalarında H atomunun hafifçe Ni-Ni köprü noktasına adsorbe olacağı tahmin edilmiştir [71]. DFT-GGA hesapları H₂ etkileşmesinin H₂ arasındaki

karışımından dolayı Al'den ziyade Ni ile daha güçlü olduğunu belirtmiştir [116]. DFT-GGA tahminleri [117] ile tutarlı olarak değişen sıcaklıklı LEED deneylerinde H_2 'nin NiAl(110) yüzeyi üzerinde ayrılması etkin bir işlemdir [71]. Saf Ni(110) yüzeyi üzerinde hidrojen atomunun adsorpsiyon ısısı saf Al(110)'dan daha büyüktür [116]. Bu durum H atomunun NiAl(110) yüzeyi üzerindeki Ni baskın noktaları tercih etmesinin gözlenmesiyle uyumludur. Bizim H atomu adsorpsiyonu için hesapladığımız enerjik olarak tercih edilen 2Ni-Al noktası yukarıdaki deneysel sonuçlarla uyumlu olmakla birlikte Calzolari ve ark. tarafından bulunan teorik sonuçla uyumludur [72].

Bu çalışma ile H atomunun yüzeyin en boş noktası olan Ni-Ni noktasını tercih ettiği görülmüştür (Şekil 4.9.). Bu noktada H-Al uzaklıkları 2,31 Å ve 2,24 Å değerinde ve H-Ni uzaklıkları ise eşit 1,68 Å değerinde bulunmuştur. Bu noktanın adsorpsiyon enerjisi ise $E_{ads}=-0,41$ eV'tur. Elektronik yük yoğunluğu taslağında ise Ni'nin kısmen d orbitali görülmektedir. H s durumu ile Ni d durumu etkilemiştir (Şekil 4.9. sağ).



Şekil 4.9. En kararlı H/NiAl(110) yapısının (Ni-Ni) tepe (sol), yan (orta) ve elektronik yük yoğunluğu taslağının (sağ) görünüşü

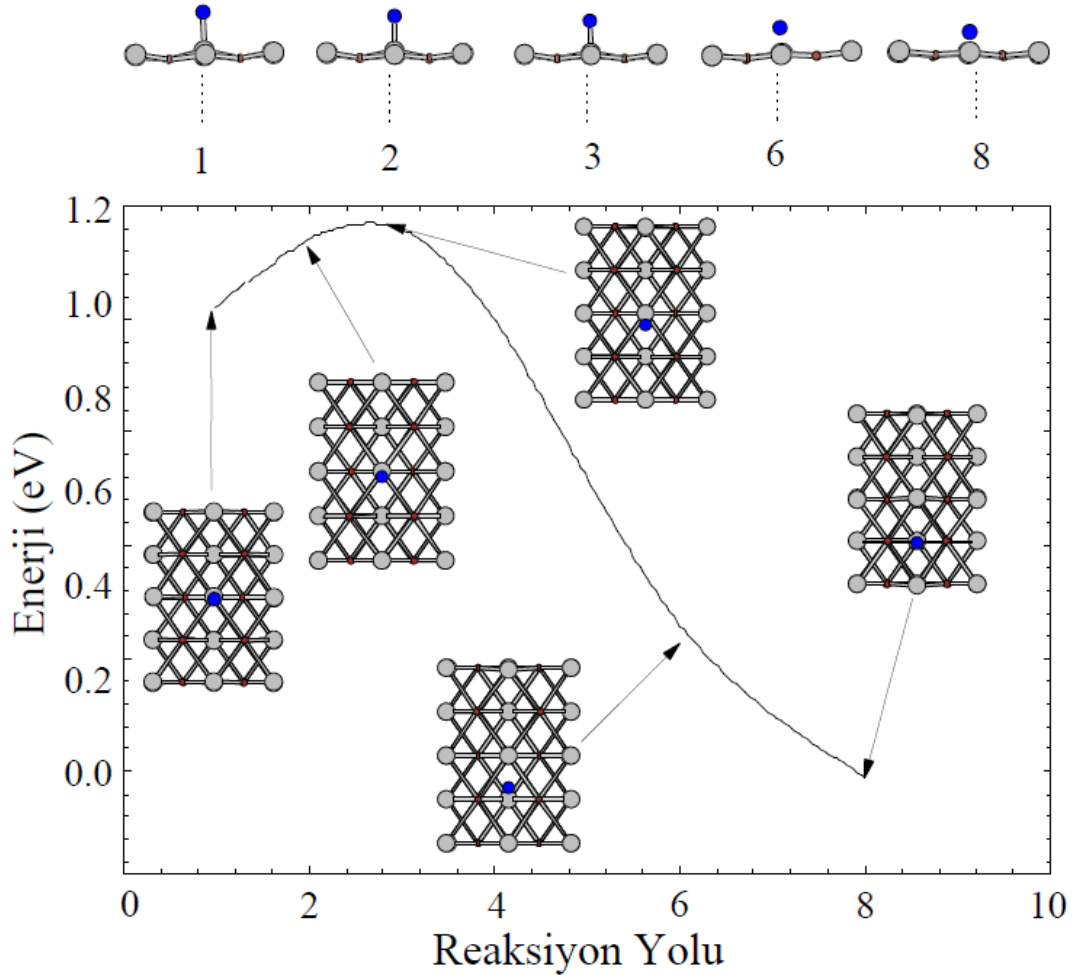
H atomu yüzeyin ikinci enerjistik noktası olarak 2Al-Ni noktasını tercih ettiği görülmüştür. Bu noktada H-Ni bağı 1,57 Å olmakla birlikte H-Al bağları eşit ve 2,07 Å uzunluktadır. Bu noktanın adsorpsiyon enerjisi ise $E_{ads}=-0,18$ eV'tur. H atomu yüzeyin üçüncü enerjistik noktası olarak Ni-tepe noktasını tercih etmiştir. H, sadece Ni atomu ile bağ yapar. H-Ni bağ uzunluğu (d_{H-Ni}) 1,49 Å uzunluğundadır. Bu noktanın adsorpsiyon enerjisi ise $E_{ads}=-0,05$ eV'tur. H atomu yüzeyin dördüncü

enerjistik noktası olarak Al-tepe noktasını tercih ettiği görülmüştür. Bu noktada H-Al bağı 1,63 Å uzunluktadır. Bu noktanın adsorpsiyon enerjisi ise $E_{\text{ads}}=0,64$ eV'tur. Bu noktada tutunma enerjisi pozitif çıkmış ve hidrojen ile yüzey atomları arasında fiziksel bağ oluşmuştur.

Çizelge 4.4. Hidrojenin NiAl(110) yüzeyi üzerinde adsorpsiyon noktaları, yüzey atomundan yüksekliği ($d_{\text{H-Al}}$ ve $d_{\text{H-Ni}}$) ve adsorpsiyon enerjisi. Parantez içi Ref [86]'dan alınmıştır

Adsorpsiyon Noktaları	$d_{\text{H-Al}}$ (Å)	$d_{\text{H-Ni}}$ (Å)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)	Relativ Enerji (eV)
2Ni-Al	2,31,2,24	1,68	-0,41	0,0
2Al-Ni	2,07	1,57	-0,18	0,23
Ni tepe	-	1,49	-0,05	0,36
Al tepe	1,63	-	0,64	1,05

H atomunun minimum enerji yolu için iki nokta düşündük: Başlangıç noktası olarak Al tepe noktasından enerji olarak daha tercih edilebilir olan 2Ni-Al noktası. Geçiş durumu (transition states) noktaları arasındaki enerji bariyeri 0,16 eV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji bariyerini geçtikten sonra H atomu 2Ni-Al noktasına doğru hareket eder ve yaklaşık 1,14 eV kadar enerjisi azalır. Bu noktada H-Al arasındaki atomik yapı parametresi 1,50 Å'dan 2,24 Å değerine H-Ni arasındaki atomik yapı parametresi ise 2,69 Å'dan 1,68 Å değerine ulaşmıştır. Hesaplanan H atomu ve Ni atomu arasındaki mesafe (1,68 Å) Çizelge 4.4'de verildiği gibi atomik yarıçapın toplamıyla uyumludur. Fakat diğer bir teorik çalışma değeri olan 1,86 Å'dan daha küçüktür [117]. Yine de bizim sonucumuz deneysel LEED ölçümleriyle uyum içindedir. Hammer ve ark. tarafından yapılan LEED deneylerinde hidrojen atomunun Ni(111) yüzeyinin yeniden yapılanmasına sebep olabileceği gösterilmiştir [118]. Onlar daima hidrojenin üçlü noktalara tutunduğunu ve bu noktadaki bağ uzunluklarının hidrojen-metal bağ uzunluklarıyla karşılaştırılabileceğini ve Ni atomu üzerine adsorbe olan H atomunun 1,73 Å bağ uzunluğu olduğunu bulmuştur. Bu değer bizim sonuçlarımızla uyumludur.



Şekil 4.10. H atomunun NiAl(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerji yoludur

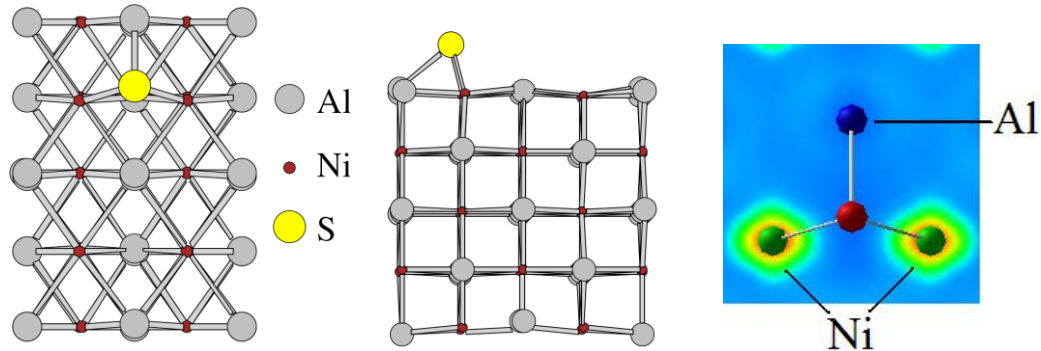
4.3.3. S/NiAl(110) adsorpsiyonu

NiAl'nin farklı özellikleri ve dayanıklılığı çeşitli safsızlık atomlarının eklenmesiyle oluşturulabilir. S elementi NiAl'yi oldukça kırılgan yapmasıyla ilgi çeker. Ni'e bağlı süper alaşımlarla ilgili imalat işlemi sırasında S toplanan safsızlık olarak karşımıza çıkar. Yani kükürt safsızlığı ara yüzeye ayrılır. Bu safsızlıklar jet motorunun çalışması sırasında ara yüzeyin özellikleri için düşünülür. S safsızlığı önemli ölçüde ara yüzey yapışmasını azaltıyor. Ayrıca kükürt adatomları geçiş metalleri yüzeylerinde adsorbe olarak yüzey yapısında çeşitliliği oluşturur. Bu yapıları çalışmada esas amaç kükürt safsızlığının etkisiyle katalizörün etkisiz hale getirilmesidir. Hatta kükürtün küçük bir miktarı bu iş için yeterlidir.

S difüzyonu NiAl alaşımında Ni ve Al'den daha hızlıdır. Difüzyonda intermetalik sınırlama yoktur. S'nin ara boşlukları doldurması; metalik yüzey bileşenine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu bağlılık S ve Al arasındaki çekişmeli ayrılma işleminden dolaydır. Al yüzey enerjisi Ni'den daha düşük olduğu için S ayrılma kuvveti Al yüzeye doğru difüze ettiği zaman azalır. Böylece S, Al zengini yüzeyden çok Ni zengini yüzeye daha yakındır. Sonra S'nin ayrılmaması Al'nin yüzeye yavaş ayrılmasıyla gözlenmiştir. Sonrasında S hafifçe Ni zengini yüzeyde kalmıştır [119].

S atomu en yakın komşu olarak oksijenin tersine Al'den ziyade Ni yi tercih eder. S atomunun en enerjistik noktası olarak sonuçta 2Ni-Al noktasına yerleşir. S atomu Şekil 4.11'de görüldüğü gibi bir Al atomu ve iki Ni atomu ile bağ yapar. S-Al ve S-Ni bağ uzunlukları $d_{S-Al}=2,50 \text{ \AA}$ ve $d_{S-Ni}=2,26 \text{ \AA}$ uzunluğundadır. Tahmin edildiği gibi şekillerini çizdiğimiz bu durumun enerjisi diğer durumdan daha düşüktür ve bu durum enerjik olarak daha çok tercih edilir. Bu noktanın adsorpsiyon enerjisi ise $E_{ads}=-2,57 \text{ eV}$ 'tur. Elektronik yük yoğunluğu taslağında ise Ni'nin kısmen d orbitali görülmektedir.

S atomu ikinci enerjistik nokta olarak 2Al-Ni noktasına yerleşti. S atomu bir Ni ve iki Al atomu ile bağ yaptı. S-Al bağları eşit uzunluktadır. $d_{S-Al}=2,32 \text{ \AA}$ ve $d_{S-Ni}=2,26 \text{ \AA}$ uzunluğundadır. Bu noktanın adsorpsiyon enerjisi ise $E_{ads}=-2,39 \text{ eV}$ 'tur. Tahmin edildiği Al tercihli noktalar Ni tercihli noktalardan daha az enerjiktir.



Şekil 4.11. En kararlı S/NiAl(110) yapısının (2Ni-Al) tepe (sol), yan (orta) ve elektronik yük yoğunluğu taslağının (sağ) görünüşü.

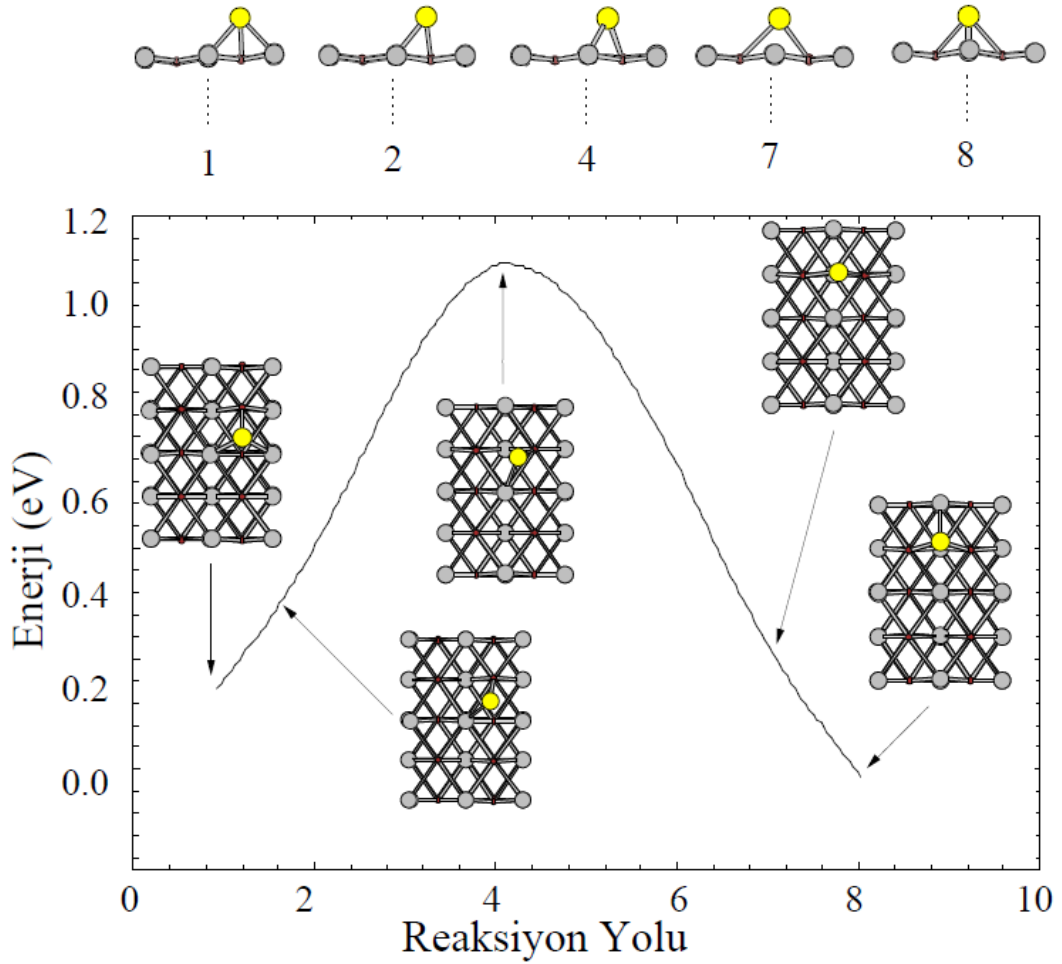
Çizelge 4.5. Kükürtün NiAl(110) yüzeyi üzerinde adsorpsiyon noktaları, bağ uzunlukları (d_{S-Al} ve d_{S-Ni}) ve yüzey enerjisi. Parantez içindeki değerler Carling ve ark. Tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır [66]. Adsorpsiyon enerjileri 0.125ML için hesaplanmıştır

Adsorpsiyon Noktaları	d_{S-Al} (Å)	d_{S-Ni} (Å)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)	Relativ Enerji (eV)
2Ni-Al	2,50,2,48	2,26	-2,57	0,0
2Al-Ni	2,32	2,26	-2,39	0,18

NiAl(110) yüzeyi üzerinde adsorbe olan S için adsorbe noktaları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Yukarda açıklandığı gibi 2Ni-Al ve 2Al-Ni noktaları en kararlı noktalardır. Bu noktalar için adsorpsiyon enerjisi -2,57 eV ve -2,39 eV değerindedir. Bu noktalardan 2Ni-Al noktası enerji olarak 2Al-Ni noktasından 0,18 eV daha tercih edilir durumdadır. Bu değer Carling ve ark. tarafından yapılan teorik *ab initio* çalışma ile karşılaştırılabilir [66]. Onların çalışmasında ise bu değer 0,22 eV olarak bulunmuştur.

S için reaksiyon yolu hesabında adsorpsiyon enerjisi en düşük olan 2Al-Ni noktası minimum ve 2Ni-Al adsorpsiyon noktası ise maksimum olarak alınmıştır. Bu iki nokta arasındaki geçiş durumları gözlenebilmiştir. Tahmin edilen geçiş durumu Ni-Al köprü noktasıdır. 2Al-Ni ile Ni-Al köprü noktası arasındaki enerji bariyeri 0,88 eV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji bariyerini geçtikten sonra S atomu 2Ni-Al noktasına hareket eder ve Ni-Al noktasından 1,07 eV kadar enerjisi azalır. Bu noktada S-Al arasındaki atomik yapı parametreleri 2,34 Å’dan 2,50 Å değerine S-Ni arasındaki atomik yapı parametresi ise 1,94 Å’dan 2,26 Å değerine ulaşmıştır. Bu değerler Çizelge 4.2’de verilen toplam atom yarıçaplarıyla uyum içindedir. Tutunan S atomu ile yüzeyin Ni atomu arasındaki bağ uzunluğu ise teorik 2,29 Å [117] ve deneysel (LEED) 2,16-2,23 Å değeriyle uyumludur [120]. Ni-Ni ve Al-Al komşu üçlü noktaları arasındaki difüzyon için geçiş durumu olarak tahmin edilir. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi S atomunun 2Ni-Al noktasına hareket etmesi Ni-Ni geçiş durumuna karşılık gelir. S-Ni uzaklığı S-Al uzaklığından daha kısadır. S ve Ni

arasındaki etkileşme S-Al arasındakinden daha güçlüdür. Bu durumun sonucu olarak Çizelge 4.5’de 2Ni-Al noktası en düşük enerjili nokta olarak bulundu.

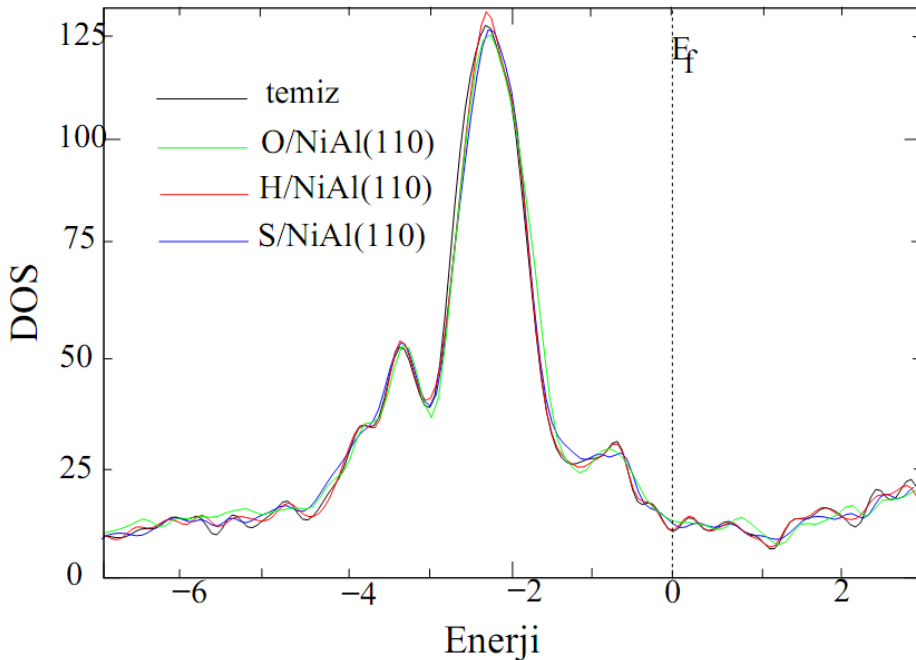


Şekil 4.12. S atomlarının NiAl(110) yüzeyindeki minimum enerji yoludur

En düşük enerjili bu iki durumda hem NN (en yakın komşu) hem de NNN (yakın komşu) uzaklığı atomik yarıçaptan daha azdır ve bu durum güçlü bağ olduğunu gösterir. Difüzyon geçiş durumunda ise Ni ve Al uzaklıkları hemen hemen özdeşir (iki köprü noktasında). Ancak ikinci NN geçiş durumunda farklılık vardır: Ni-Ni geçiş durumundaki S-Al uzaklığı Al-Al geçiş durumundaki S-Ni uzaklığından daha kısadır. Ni-Ni köprü geçiş durumunda S'nin daha yüksek koordinasyonu bu noktadaki düşük enerjiyle açıklanabilir. Hem de tercih edilen adsorpsiyon noktasının geometrisi Ni-Ni köprü noktasındaki geometriden çok farklı değildir. Bizim

hesaplamalarımızda bu noktalar (Ni-Ni ile 2Ni-Al) arasındaki enerji farkı ihmal edilebilir. Tercih edilen üçlü noktası Ni-Ni köprü noktasının hafif dışında bir nokta olarak görülebilir. Ni-Ni köprü geçiş durumu ile 2Ni-Al noktasındaki yapı arasında çok az fark olduğundan hesaplamalarımızda bu noktalar arasında enerji farkının olmayışı sürpriz olmamıştır. Bu sonuçlar Ref. [66] ile uyum içindedir.

NiAl(110) yüzeyinde adsorbe enerjisi en düşük olan oksijen en güçlü bağa sahiptir. H ise en zayıf bağa sahiptir (O ve S'e göre). S'nin dalgalı olan yüzeyin yeniden yapılanmasına katkı sağladığı bilinmektedir. Ayrıca biz kolayca S'nin üçlü noktalara difuze olacağını bulduk. Yukarıda ima ettiğimiz gibi NiAl(110) yüzeyi üzerinde S adsorbesi, NiAl(110) yüzeyi üzerinde H adsorbesine benzer özelliklere sahiptir. Tahmin edildiği gibi H, hafif Ni-Ni köprü noktasının dışına tutunmuştur. LEED ve SEXAFS (Surface Extended X-ray Fine Structure) Ni(111) yüzeyi üzerinde S adsorbesinin üçlü noktası olduğunu gösterir [66] ki bu durum bizim sonuçlarımızla tutarlıdır.

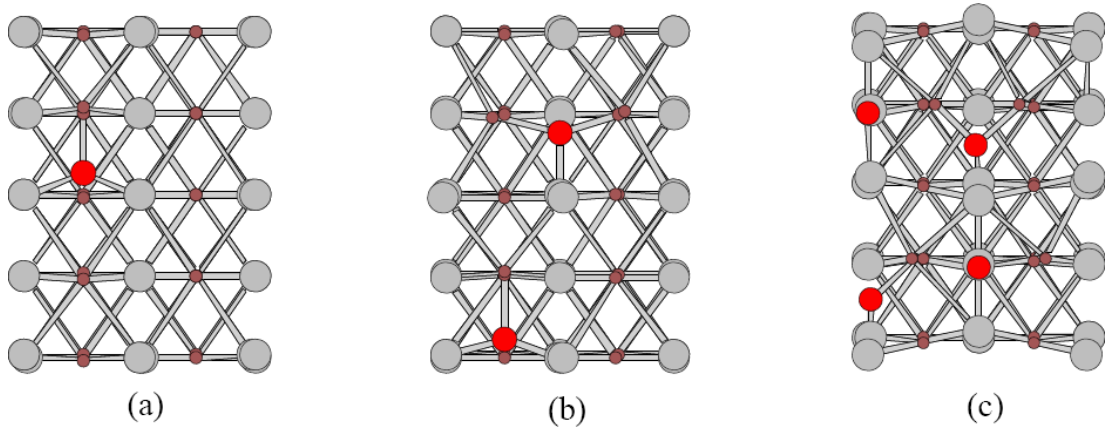


Şekil 4.13. X(O,H,S)/NiAl(110) ve temiz NiAl(110)'ın toplam yoğunluk durumu (DOS)

Son olarak Şekil 4.13’de temiz NiAl(110) yüzeyi ile X(O,H,S)/NiAl(110) yapısının yoğunluk durumu (DOS) karşılaştırılmıştır. Eğrilerin karakteristiğinde benzerlik görülmüştür. Bu durum yüzeydeki Ni ve Al atomları arasındaki etkileşmenin daha baskın olmasıyla açıklanabilir.

4.3.4. O, H, S/NiAl(110) monolayer kaplama

Bir yüzey fazının kimyasal bileşimi, yüzeye tutunan atomun kaplama oranıyla belirlenir. Bu çalışmada düşük kirlilikle kaplama (0,125ML, 0,25 ML ve 0,5 ML) amaçlanmıştır. Kaplamanın artışı ile adsorpsiyon enerji arasındaki ilişkiye bakılacaktır.

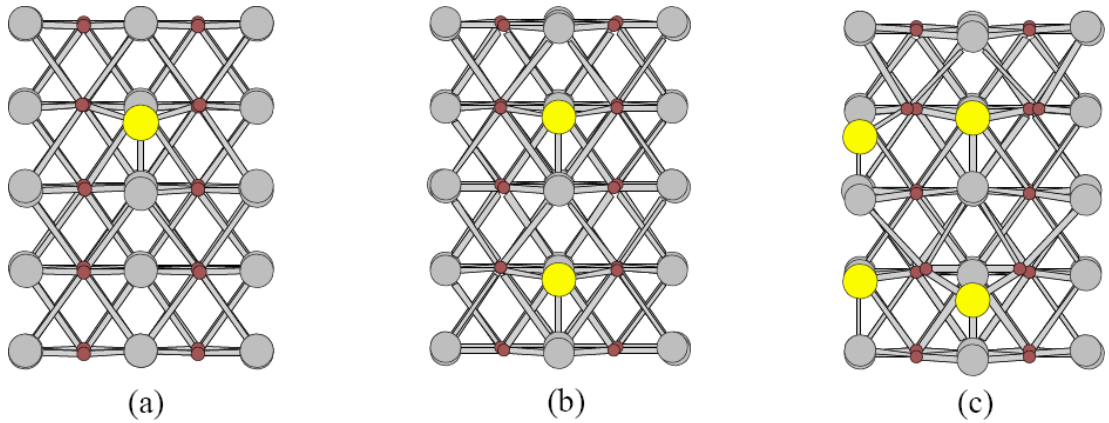


Şekil 4.14. NiAl(110) yüzeyi üzerindeki Al-tepe noktasında oksijenin (a) 0,125ML, (b) 0,25ML ve (c) 0,5ML kaplamasının tepeden görünüşü

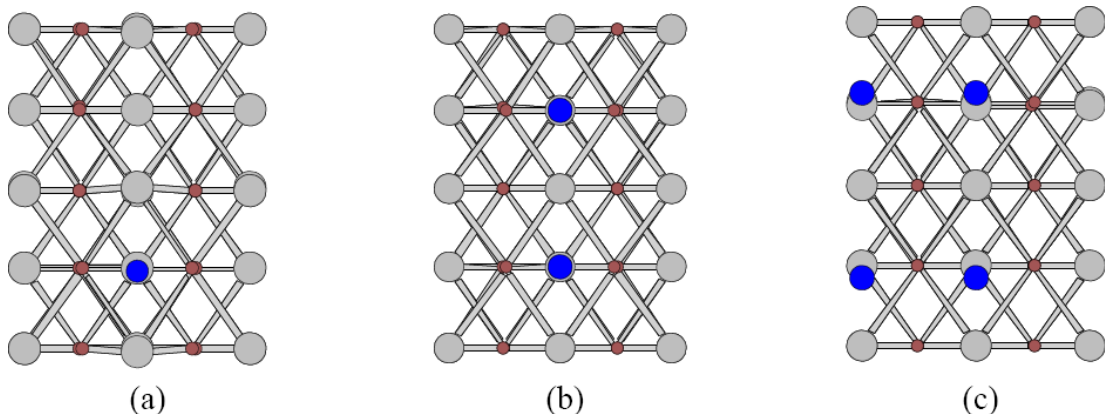
İlk olarak olası tutunma noktalarını S ve O için Al-tepe ve H için Ni-Ni köprü olarak aldık. Böylece 0,125 ML için elde edilen tutunma noktaları 0,25 ML ve 0,5 ML için elde edilen noktalarla karşılaştırılabilecektir. Durulmaya bağlı olarak en kararlı adsorpsiyon noktaları olarak yine 2Ni-Al(S), 2Al-Ni(O) ve Ni-Ni kısa köprü (H) olarak bulduk. Tüm durumlarda adsorpsiyon enerjisinin azaldığı görülmüştür (Çizelge 4.6.). Benzer sonuçları Lozovoi ve ark. NiAl üzerinde O için belirlemişlerdir [70]. Yeo ve ark., Pt(111) yüzeyi üzerinde O kaplamasını incelemişler ve kaplamanın artmasıyla adsorpsiyon enerjisinin azaldığını gözlenlemişlerdir [121]. O adsorpsiyon durumu için 0,125 ML kaplamada O atomu

önceki çalışmalarda olduğu gibi 2Al-Ni noktasına yerleşmiştir. 0,25 ML kaplamada ise O atomlarından biri 2Ni-Al noktasına ve diğeri de 2Al-Ni noktasına yerleşmiştir.

S adsorpsiyon durumu için 0,125 ML kaplamada S atomu en kararlı noktası olan 2Ni-Al noktasına yerleşmiştir. Bu noktada S ve Ni arasındaki uzaklıklar eşit ve 2,26 Å değerinde, S ile Al arasındaki uzaklık ise 2,31 Å değerindedir. 0,25 ML kaplamada da S atomu yine en kararlı nokta olarak 2Ni-Al noktasına yerleşmiştir. Bu noktada S ve Ni arasındaki uzaklıklar eşit ve 2,27 Å değerinde, S ile Al arasındaki uzaklık ise 2,34 Å değerindedir.



Şekil 4.15. NiAl(110) yüzeyi üzerindeki Al-tepe noktasında kükürtün (a) 0,125 ML, (b) 0,25 ML ve (c) 0,5 ML kaplamasının tepeden görünüşü

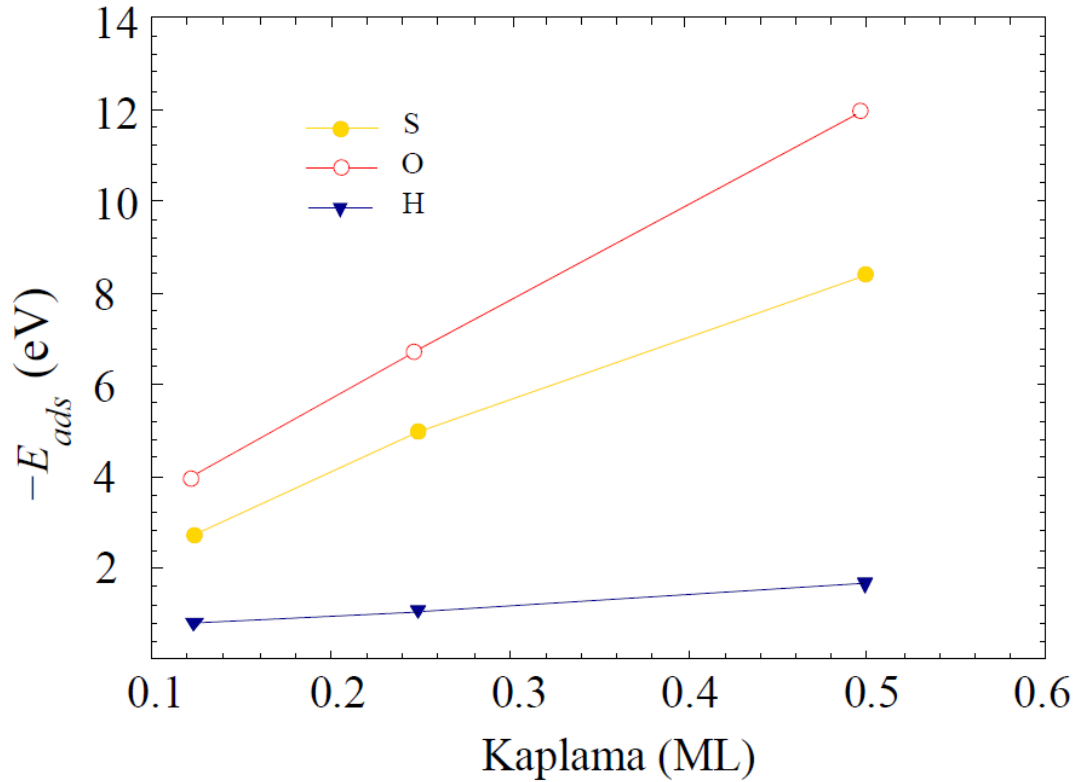


Şekil 4.16. NiAl(110) yüzeyi üzerindeki Al-tepe noktasında hidrojenin (a) 0,125 ML, (b) 0,25 ML ve (c) 0,5 ML kaplamasının tepeden görünüşü

O,5 ML kaplamada da S atomu yüzeyde yaklaşık zigzag yapısındadır. Şekil 4.15’de de görüldüğü gibi S atomları hafifçe Ni-Ni köprü noktasının dışına ve 2Ni-Al noktasına yerleşmiştir. Şekil 4.14. ve 4.15’de görüldüğü gibi O,5 ML kaplamada O atomunun yüzeye bağlanması ve doğası kükürt durumuna benzerdir.

Çizelge 4.6. Artan O, S ve H sayısı için adsorpsiyon enerji (eV) değerleri (Al tepe)

<i>Kaplama(ML)</i>	$E_{ads,O}$	$E_{ads,S}$	$E_{ads,H}$
0,125	-3,74	-2,57	-0,41
0,25	-6,79	-5,12	-0,73
0,5	-12,92	-8,98	-1,39



Şekil 4.17. Yüzeğe tutunan O, S ve H sayısı ile adsorpsiyon enerji değişimi

H adsorpsiyon durumu için Şekil 4.16’da görüldüğü gibi 0,5 ML kaplamaya kadar H atomunun tutunma noktaları bulunmuştur. O,125 ML ve O,5 ML kaplamada H

atomları Ni-Ni kısa köprü (D) noktasına yerleşmiştir. Ancak O,5 ML kaplamada H atomları asimetrik olarak hafifçe Ni-Ni kısa köprü (D) noktasına yerleşmiştir.

Yüzeyin yeniden yapılanmasının olup olmayacağı tutunma enerjisi üzerinde büyük etkiye sahiptir. Tutunma enerjisi artan kaplama ile azalır. Çünkü adsorbe olan atomların (S ve O gibi) negatif yükleri arasındaki elektrostatik çekim kuvveti artar. LDOS (Local Density of States) analizleri kükürt için adsorpsiyona bağlı olarak enerjisinin azalacağını söylemiştir [66]. Biz de artan O, H ve S sayılarına bağlı olarak adsorpsiyon enerjisini inceledik. Şekil 4.17’de görüldüğü gibi yüzeye adsorbe olan O, H ve S sayılarındaki artışa bağlı olarak adsorpsiyon enerjisinde azalma görülmüştür.

4.4. NiAl(110) Yüzeyinde H₂S’nin Tutunması ve Ayrılmasının İlk İlkeler Çalışması

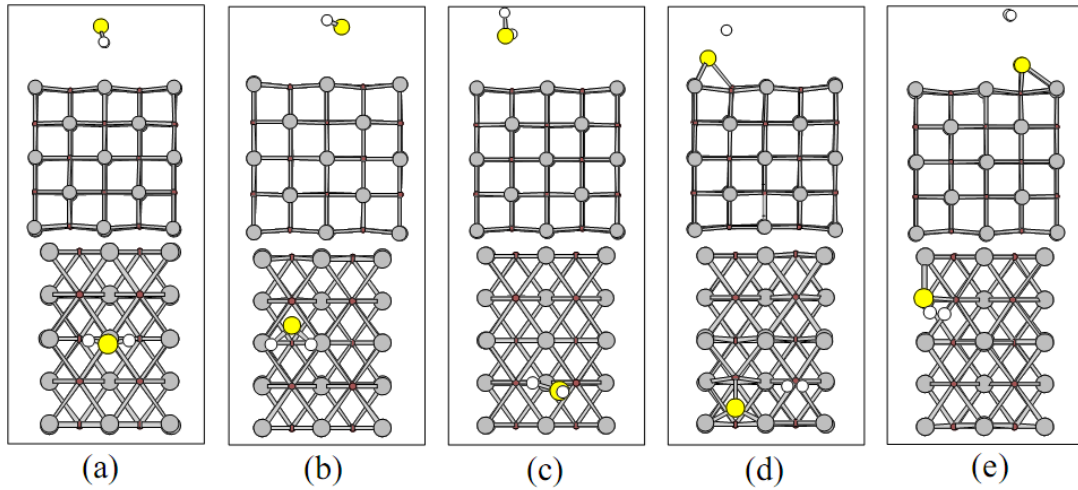
Hidrojen sülfür gazı, kükürtle sertleştirme işlemlerinde bir yan ürün olarak gaz beslemeli buharlarda kirlilik şeklinde sunulmasından başlayarak birçok endüstriyel işlemde yer alır. Gazın açığa çıkma işleminin çoğunda H₂S’nin reaksiyonu ve yüzeyde elemental S ve H yapısına ayrılması, sık sık yüzeyin zehirlenmesi sonucunda korozyon ve kırılmaya sebep olur. Farklı reaksiyon şartları altında moleküler hidrojen (H₂) üretilebilir. Hatta bu durum H₂’nin üretimi için yeni sistemleri keşfetmeye bir avantaj olabilir [122].

Metal yüzeyleri ile H₂S’nin etkileşmesi çok ilgi görmektedir. Gaz sensörleri ve hidrokarbonların hidrojen sülfürizasyonu gibi alanlarda H₂S’nin ilgili reaksiyonu vardır. Bilimsel olarak sülfür bileşenleri tarafından metallerin zehirlenmesi; çeşitli sebepleri anlamak için bir model olarak kullanılırken S bileşenlerinin çoğu; metale dayalı katalizörlerin üzerinde çok yüksek kirlilik etkisine sahiptir.

Son 20 yıl boyunca yüzey üzerinde H₂S kimyası ile ilgili çalışmalar vardır [122-124]. Son zamanlarda alaşım ve farklı metal yüzeylerinde H₂S’nin tutunması; özellikle kapalı paket yüzeyler olmak üzere aynı detayda çalışıldı [125-128]. Yinede

NiAl(110) yüzeyi üzerine H_2S tutunması ile ilgili teorik ve deneysel çalışmaya rastlanmamıştır. Böylece bu çalışma ilgili konuların anlaşılmasında yararlı olacaktır. Bu çalışmada H_2S molekülünün NiAl(110) alaşım yüzeyindeki tutunma noktaları tercihi incelendi. Dolayısıyla tutunmanın başlangıç aşamalarının incelenmesiyle yüzeyin sülfürlenmesi ve alaşımda hidrojenin kırılması gibi pek istenmeyen endüstriyel işlemlere ışık tutması amaçlanmaktadır.

Tüm hesaplamalar aynı metot ve 2×2 yüzey birim hücresi (0,125 ML) ile yapılmıştır. Adsorpsiyon enerji hesabında kararlı temiz NiAl(110) yüzeyi ve taban durumunda izole olmuş SH ve H_2S molekülleri kullanılmıştır. Önceki çalışmalarda olduğu gibi adatomun tutunma noktası tercihinde sadece boyutunun etkisi değil aynı zamanda elektronegatifliğin etkisi de görülmüştür. Elementlerin en büyük elektronegatiflik farkına yerleşeceği bilgisinden hareketle elektron ilgisi karşılaştırılır: En büyük S (2,58), sonra da H (2,20), Ni (1,91) ve Al (1,61) elementleri gelir.



Şekil 4.18. NiAl(110)- 2×2 yüzeyi üzerinde H_2S molekülünün kararlı yapıları. Üstteki şekil yandan, alttaki şekil ise tepeden görünüşü verir. Ni atomları kırmızı, Al atomları gri, S atomları sarı ve H atomları beyaz renktedir

Hesaplamalarda yine beş olası yüksek simetrikli tutunma noktası alındı: A, B, C, D ve E. Nokta tercihinde H_2S 'nin yanında S, H ve SH de incelendi. Önceki çalışmada Carling ve ark. tarafından yapılan teorik çalışma ile uyumlu [66] olarak S'nin yüzeyde 2Ni-Al noktasına tutunduğu görülmüştür. SH'nin 2Ni-Al noktasına (fakat S,

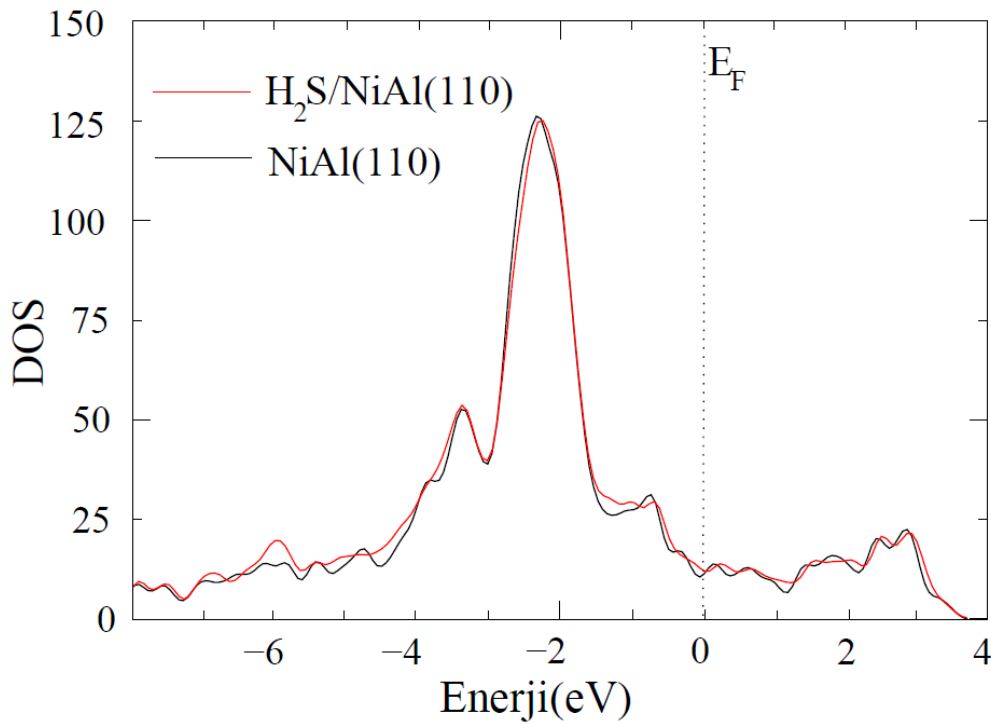
Ni tepede bulundu) -2,99 eV enerjiiyle tutunduğu görüldü. Bunların aksine H atomu yüzeyin 2Ni-Al noktasına zayıfca tutunmuştur. Başlangıç yapılarında; H₂S molekülü yüzeyin [001] düzlemine paralel olarak yerleştirilmiştir. Elde edilen en düşük enerjili yapılar Şekil 4.18’de gösterilmiş ve bu yapılarla karşılık gelen tutunma enerjileri ve atomik yapı parametreleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 model a-e’de görüldüğü gibi H₂S molekülünün tutunma enerjisi oldukça küçüktür (-0,01 eV, -0,02 eV, -0,07 eV, -1,20 eV ve -1,37 eV) . Optimize olmuş bağ uzunluğu ($r_{S-H}=1,35 \text{ \AA}$) ve bağ açıları (gaz fazdaki) ($\Theta_{HSH}=91,8^\circ$) deneysel değerlerle uyumlu çıkmıştır (1,34 \AA and $92,1^\circ$ [129]). Hatta bazı teorik sonuçlarla aynı çıkmıştır [122]. Bu sonuçları Çizelge 4.7’de verilen (a-e) değerlerle karşılaştırınca yüzeye tutunan molekül geometrisinin değişiminin model (a), (b) ve (c) de çok az olduğu görülür. Fakat model (d) ve (e)’de, hidrojen gaz değerindedir ve H-H bağ uzunluğu 0,75 \AA ’dur. Model (e) (Şek. 4.18) en düşük enerjili yapı olarak elde edilmiştir. Bu yapıda S atomu 2Ni-Al noktasına yaklaşırken iki H atomu yüzeyden uzaklaşmıştır. En enerjilik nokta açısından, model (e) model (d)’den 0,17 eV daha düşük enerjilidir. Bu noktaların tutunma enerjileri -1,37 eV ve -1,20 eV değerindedir. Bu sonuçlar H₂S/Fe(110) [122] ve H₂S/Ni(111) [126] çalışmalarına benzerdir.

Çizelge 4.7. NiAl(110) yüzeyine H₂S molekülünün tutunma enerjisi E_{ads} (eV) , H-S bağ uzunluğu r (\AA), yüzeydeki Al atomundan S(H) yüksekliği $h_{Al-S(H)}$ (\AA), yüzeydeki Ni atomundan S(H) yüksekliği h_{Ni-S} (h_{Ni-H}) (\AA) ve H-S-H bağ açısı Θ_{HSH} ($^\circ$)

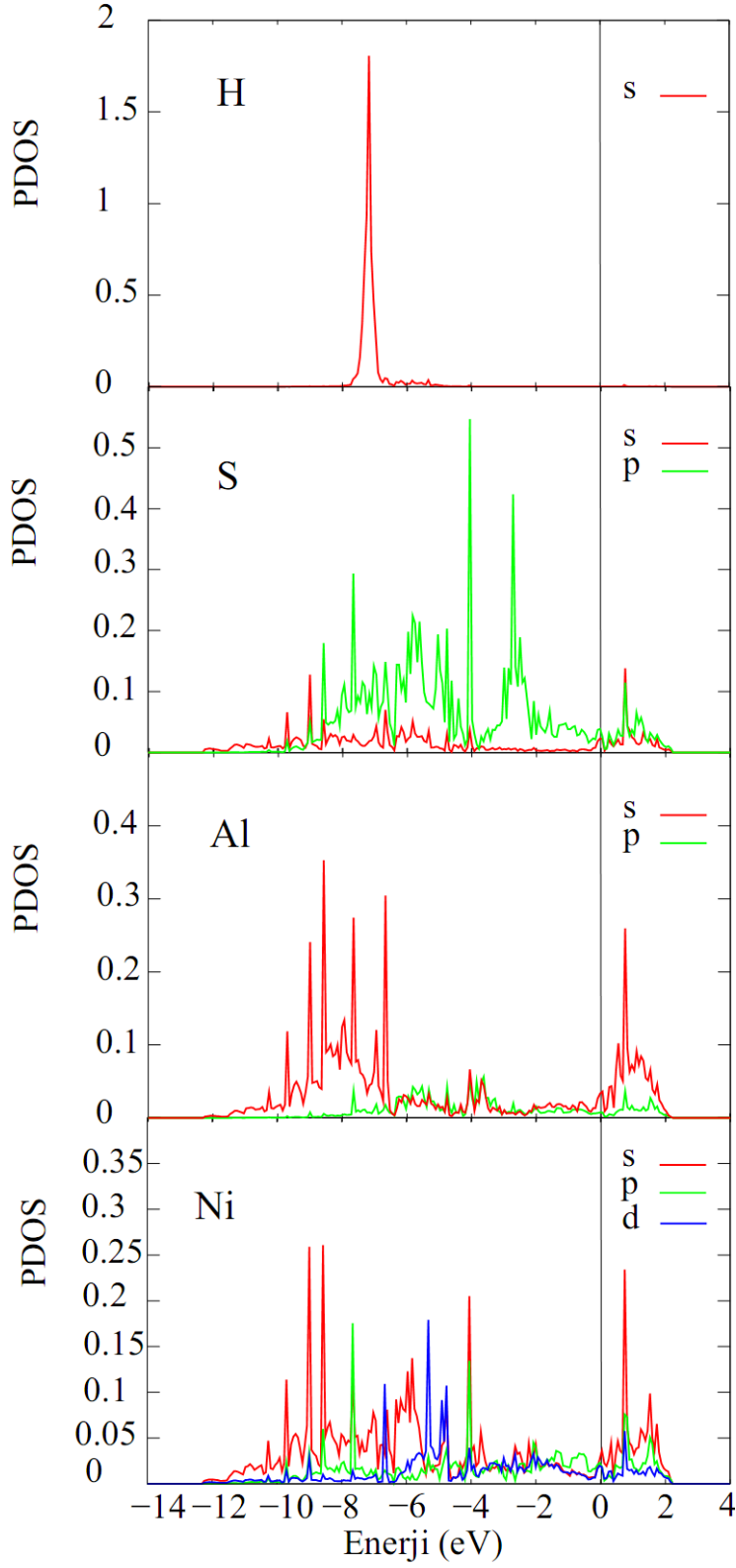
Nokta	a	b	c	d	e
E_{ads}	-0,01	-0,02	-0,07	-1,20	-1,37
r_{S-H}	1,36	1,36	1,37	-	-
h_{Al-S}	3,66	3,32	2,62	1,67	1,21
h_{Al-H}	2,69	3,55	2,98	3,22	4,00
h_{Ni-S}	3,67	3,18	2,32	1,73	1,64
h_{Ni-H}	2,70	3,44	2,68	3,28	4,43
Θ_{HSH}	90,9	91,6	90,6	-	-

Çizelge 4.7’de ayrıca yüzeydeki Al atomundan S(H) yüksekliği $h_{\text{Al-S(H)}}$ ve yüzeydeki Ni atomundan S(H) yüksekliği $h_{\text{Ni-S}}$ ($h_{\text{Ni-H}}$) incelenmiştir. Şekil 4.18’de görüldüğü gibi S atomu yüzeyin en enerjitik noktasına yerleşmiştir. Şekil 4.19’da temiz NiAl(110) yüzeyi ile $\text{H}_2\text{S}/\text{NiAl}(110)$ yapısının yoğunluk durumu (DOS) karşılaştırılmıştır. İki eğrinin karakteristiğindeki benzerlik dikkat çekicidir. Bu durum tutunmanın zayıf olmasıyla ilgilidir.



Şekil 4.19. $\text{H}_2\text{S}/\text{NiAl}(110)$ ve temiz $\text{NiAl}(110)$ ’ın toplam yoğunluk durumu (DOS)

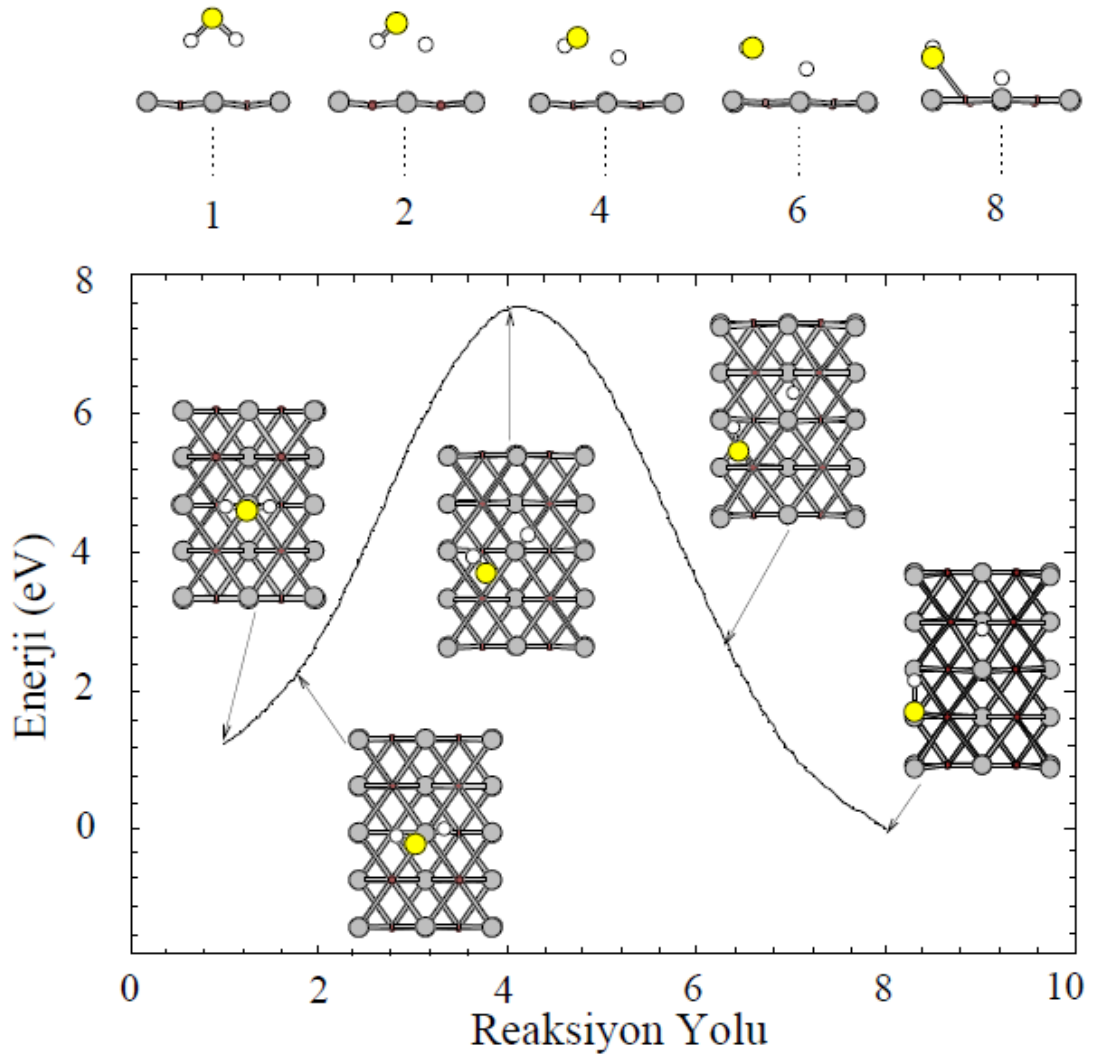
Biz hem de molekülün en kararlı yapısının (model (e)) kısmi yoğunluk durumunu (PDOS) inceledik (Şekil 4.20.). Burada H, S atomu ile yüzeydeki en yakın Al ve Ni atomlarının yük yoğunluğu durumlarına bakılmıştır. Şekil 4.20’de görüldüğü gibi Fermi seviyesinin 7 eV aşağısında H s bağlanma pikini görebiliriz. H s elektronik durumunu S elektronik durumu ile karşılaştırdığımızda S-H bağının ayrılmasının bir sonucu olarak yerleşmiştir. Bu durum H atomunun S p durumlarıyla etkileşmesindeki zayıflıkla ifade edilebilir. Özellikle -8 eV ve 1 eV enerji bölgesi civarında S p durumları ile Al s durumları benzerdir. Bu durum S p ile Al s arasında güçlü etkileşme olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.20. H, S atomu ile yüzeydeki en yakın Al ve Ni atomlarının kısmi yük yoğunluğu durumları (PDOS). Fermi seviyesi sıfır olarak alınmıştır

Al ile Ni s elektronik durumları benzer bir pike sahiptir. Bu durum Al s p durumları ile Ni s durumları arasındaki etkileşmesinin güçlü olması ile açıklanır. Ni s, p, d durumları 1 eV civarında S s, p durumları ile güçlü etkileşir. Sonuç olarak yüzey ile S atomu arasındaki etkileşme model (e)'de güçlüdür. Bu durum tutunma enerjisi sonuçlarıyla uyumludur. Deneysel çalışmaların çoğunda düşük kaplama ve sıcaklıkta (170 K altında) H₂S'nin ayrılması ve kimyasal olarak SH şeklinde formülasyonu gözlenmiştir

[130].



Şekil 4.21. NiAl(110)-(2x2) yüzeyinde H₂S molekülünün minimum-enerji yolu

Reaksiyon yolunun elde edilmesinde yine NEB metodu kullanılmıştır. H₂S ve SH-H arasındaki reaksiyon yolu hesabında model (a) (molekül en az tercih edilmiş tutunma

noktasında ve hemen hemen dejenere) ilk görüntü olarak alınmıştır. Başlangıç noktasından sonra 6.30 eV değerinde enerji bariyeri hesaplanmıştır. Bu enerji bariyerini geçtikten sonra SH (H) 2Ni-Al (Ni-Ni civarı) noktasına hareket eder ve yaklaşık 7,52 eV enerji azalır. Biz H₂S molekülü için 2Ni-Al noktasını minimum enerjili nokta olarak bulduk. Dolayısıyla reaksiyon yolunun Castro ve ark. tarafından yapılan çalışmada, hidrojenin saf Ni yüzeyindeki tutunma ısısının büyük olmasından da beklenildiği gibi Ni tercihli olduğunu gördük [116]. Şekil 4.21’de de görüldüğü gibi H₂S molekülünün reaksiyon yolunda yaklaşık 1.22 eV değerinde bir enerji farkı ve molekülün yüzeyden yüksekliği görülmektedir. En kararlı yapıda ise özellikle SH molekülü yüzeye tutunmuş ve H atomu yüzeye yaklaşmıştır.

Sonuç olarak, H₂S molekülünün NiAl(110) yüzeyi üzerindeki atomik geometrisinin detayları, elektronik yapısı, tutunma enerjisi, relativ enerjisi ve geçiş durumları teorik olarak incelenmiştir. Hesaplamalar; H₂S molekülünün 2Ni-Al noktası civarına zayıf bağla tutunduğunu göstermiştir. En enerjistik konum için H atomunun Ni ve Al atomları arasından yukarıda gaz fazında bulunduğu görüldü. Hâlbuki S atomu 2Ni-Al noktasına tutunmuştur. Bu davranışın hepsi oldukça zayıf bir etkileşimi göstermektedir. H₂S molekülünün SH ve H olarak ayrılma yolunun incelenmesinde 6,30 eV değerinde bir enerji bariyeri hesaplanmıştır.

4.5. NiAl(110)-2x2 Yüzeyinde H₂O’nun Tutunması

NiAl(110) yüzeyi ile H₂O molekülünün etkileşmesinin teorik bir çalışması yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelenmiştir. Yüzey üzerinde yine beş olası tutunma noktası alınmış ve bulunan yapılar model a-e olarak beirtilmiştir. Bu modellerden en düşük enerjili yapının model e ve tutunma enerjisinin -0,67 eV olduğu bulunmuştur. Ayrıca H₂O molekülünün yüzey üzerinde OH ve H atomlarına ayrılmış durumu incelenmiş ve OH molekülü ile H atomu için minimum enerjili nokta 2Al-Ni noktası olarak bulunmuştur. Ancak bu noktada H atomu yüzeyin Ni atomuna doğru yaklaşmıştır ve bu noktanın tutunma enerjisi -0,79 eV’tur. O ve Al(H) arasındaki 0,97 Å (0,98 Å) olarak hesaplanmıştır. H ile Ni arasındaki bağ uzunluğu ise 1,55 Å olarak

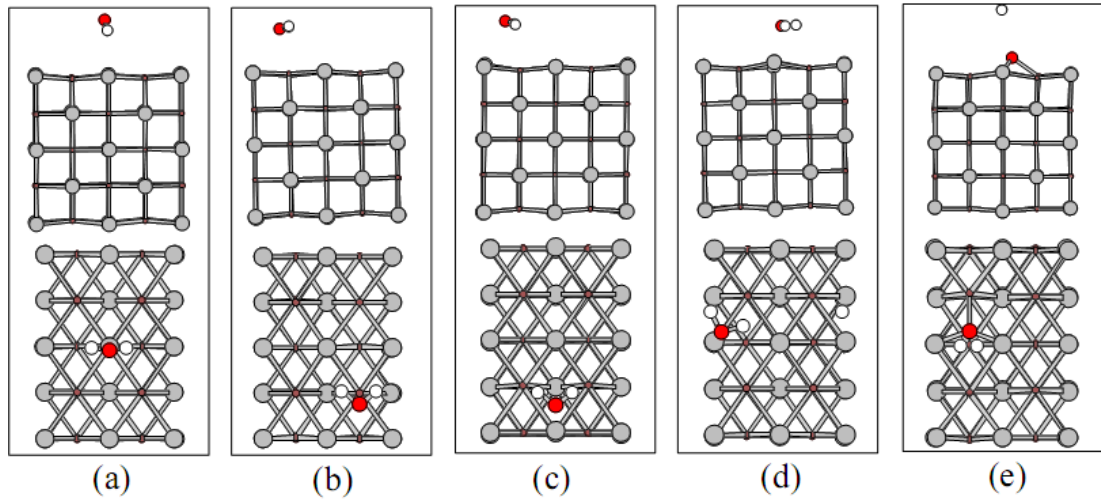
bulunmuştur. Son olarak NiAl(110) yüzeyi üzerinde H₂O molekülünün OH ve H'ye ayrışma yolu çalışılmıştır.

H₂O; korozyon, katalizör, elektrokimya, malzeme bilimi gibi birçok fiziksel ve kimyasal işlemler içerir. Ayrıca H üretiminde, pillerde, biyolojik sensörlerde önemli rol oynar. Geçmiş yıllardan beri yüzey üzerinde suyun kimyasını anlamak için büyük çabalar verilmiştir [131-133]. Yinede NiAl(110) yüzeyi üzerine H₂O tutunması ile ilgili teorik ve deneysel çalışmaya rastlanmamıştır. Böylece bu çalışma ilgili konuların anlaşılmasında yararlı olacaktır. Bu çalışmada H₂O molekülünün NiAl(110) alaşım yüzeyindeki tutunma noktaları tercihi incelendi. Dolayısıyla tutunmanın başlangıç aşamalarının incelenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca NiAl(110) yüzeyine tutunma enerjileri ve H₂O molekülünün OH-H durumuna ayrışma yolu sunulmuştur.

Tüm hesaplamalar aynı metot ve 2x2 yüzey birim hücresi (0,125 ML) ile yapılmıştır. Adsorpsiyon enerji hesabında kararlı temiz NiAl(110) yüzeyi ve taban durumunda izole olmuş OH ve H₂O molekülleri kullanılmış ve yine aynı formül ile hesaplanmıştır. Önceki çalışmalarda olduğu gibi adatomun tutunma noktası tercihinde sadece boyutunun etkisi değil aynı zamanda elektron ilgisi de görülmüştür. Elementlerin en büyük elektronegatiflik farkına yerleşeceği bilgisinden hareketle elektron ilgisi karşılaştırılabilir: En büyük O (3,44), sonra da H (2,20), Ni (1,91) ve Al (1,61) elementleri gelir. Hesaplamalarda yine beş olası yüksek simetrik tutunma noktası alındı: Al tepe (A), Ni tepe (B), Ni-Al köprü (C), Ni-Ni köprü (D) ve Al-Al köprü (E). Tüm noktalar için başlangıç yapılarında, H₂S gibi H₂O molekül düzlemi yüzeye paralel ve molekülün simetri eksenini yüzeyin [001] eksenine paralel alınmıştır. Elde edilen en düşük enerjili yapılar Şekil 4.22'de ve bu yapılara karşılık gelen atomik yapı parametreleri Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

NiAl(110) yüzeyine H₂O molekülünün tutunması, fiziksel bir yerleşme işlemidir (hidrojen bağı oluşur). Bu sonuç Coa ve Chen tarafından elde edilen sonuçlarla uyumludur [134]. Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi H₂O molekülünün tutunma enerjisi oldukça küçüktür: 0,06 eV (model a), -0,03 eV (model b), -0,14 eV (model c), -0,39

eV (model d) ve -0,67 eV (model e). H₂O molekülünün gaz fazındaki bağ uzunluğu 0,98 Å ve bağ açısı 104,1° olarak bulunmuştur. Bu değerler, teorik (deneysel) 0,97 Å (0,96 Å) ve 104,8 ° (104,5 °) değerlerine yakındır. Ayrıca Meng tarafından ölçülen optimize olmuş bağ uzunluğu (r_{O-H}) 0,97 Å ve bağ açıları (gaz fazdaki) (Θ_{HOH}) 104,8° olarak verilmiştir [135]. Bizim hesapladığımız değerlerle ($r_{O-H}=0,99$ Å ve $\Theta_{HOH}=103,9^\circ$) karşılaştırdığımızda tutunan H₂O molekülünün geometrisinin çok az değiştiğini söyleyebiliriz.



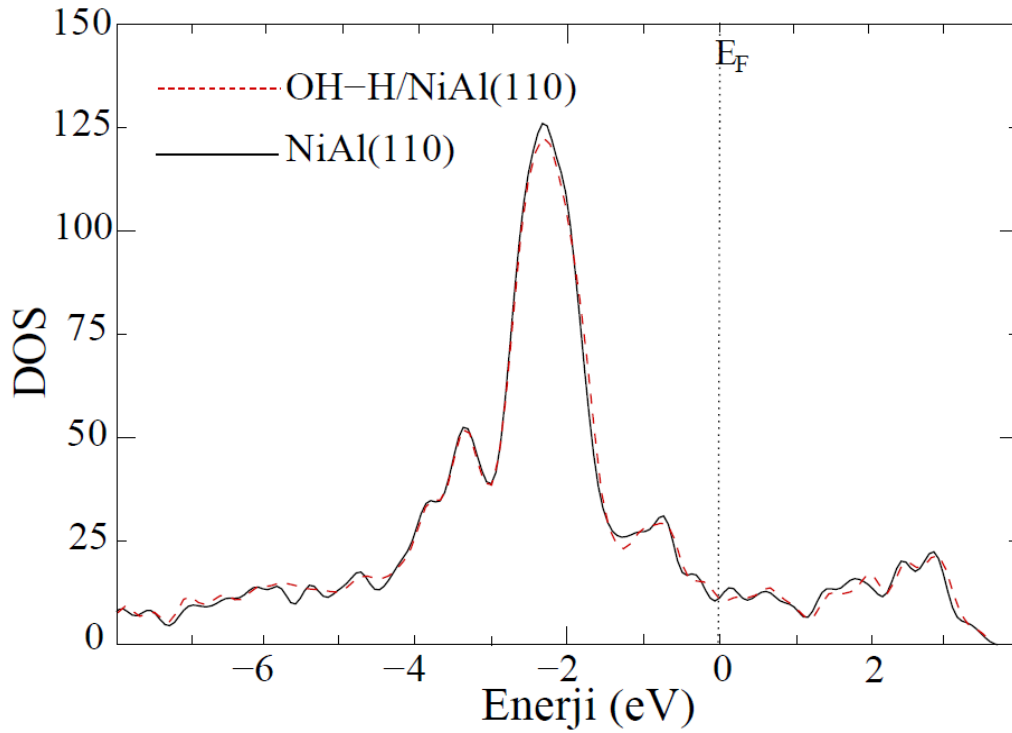
Şekil 4.22. NiAl(110)-2x2 yüzeyi üzerinde H₂O molekülünün kararlı yapıları. Üstteki şekil yandan, alttaki şekil ise tepeden görünüşü verir. Ni atomları kırmızı (küçük), Al atomları gri, O atomları kırmızı (büyük) ve H atomları beyaz renktedir

Çizelge 4.8. NiAl(110) yüzeyine H₂O molekülünün tutunma enerjisi E_{ads} (eV), H-O bağ uzunluğu r (Å), yüzeydeki Al atomundan O(H) yüksekliği h_{Al-O} (h_{Al-H}) (Å), yüzeydeki Ni atomundan O(H) yüksekliği h_{Ni-O} (h_{Ni-H}) (Å) ve H-O-H bağ açısı Θ_{HOH} (°)

Nokta	a	b	c	d	e
E_{ads}	0,06	-0,03	-0,14	-0,39	-0,67
r_{O-H}	0,98	0,98	0,98	0,99	2,94
h_{Al-O}	3,14	2,36	2,46	2,11	1,01
h_{Al-H}	2,57	2,50	2,33	2,27	3,78
h_{Ni-O}	3,13	2,26	2,48	2,33	1,01
h_{Ni-H}	2,56	2,70	2,34	2,49	3,78
Θ_{HOH}	103,7	105,6	102,7	103,9	-

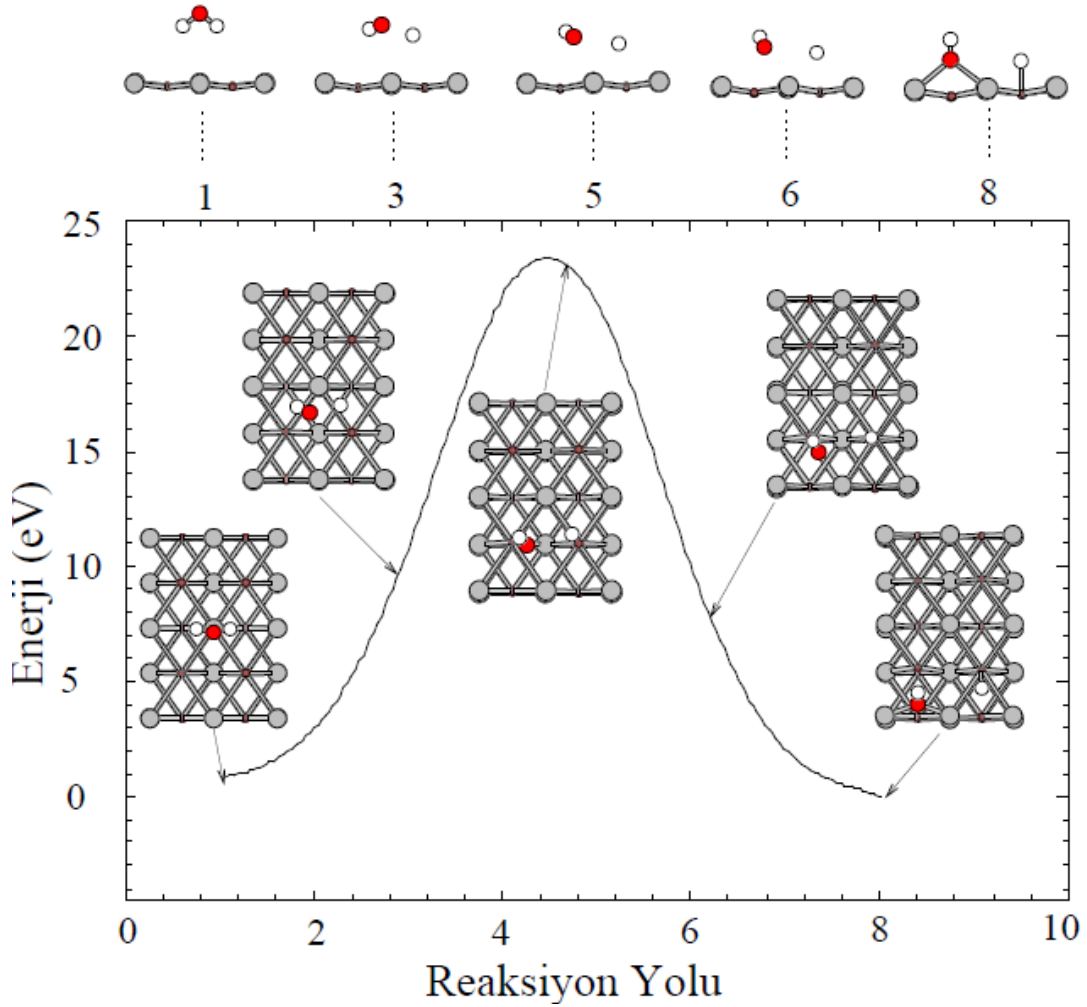
Şekil 4.22’de görüldüğü gibi biz molekülün dağılmış en enerjistik tutunma noktasını model e, dağılmamış olduğu durumu ise model d olarak bulduk. Model d’de molekülün O atomu yüzeyin Al atomuna yaklaşırken H atomları uzaklaşır. Bu sonuçlar aynı zamanda H₂S/Fe(110) [125] çalışmalarına benzerdir.

Çizelge 4.8’de ayrıca yüzeydeki Al atomundan O(H) yüksekliği $h_{Al-O(H)}$ ve yüzeydeki Ni atomundan O(H) yüksekliği h_{Ni-O} (h_{Ni-H}) incelenmiştir. Şekil 4.23’de temiz NiAl(110) yüzeyi ile H₂O/NiAl(110) yapısının yoğunluk durumu (DOS) karşılaştırılmıştır. İki eğrinin karakteristiğindeki benzerlik dikkat çekicidir. Bu durum tutunmanın zayıf olmasıyla ilgilidir.



Şekil 4.23. H₂O/NiAl(110) ve temiz NiAl(110)’ın toplam yoğunluk durumu (DOS)

Yine NEB metodu kullanılarak reaksiyon yolu incelenmiştir. H₂O ve OH-H arasındaki reaksiyon yolu hesabında model a (molekül en az tercih edilmiş tutunma noktasında ve hemen hemen dejenere) ilk görüntü olarak alınmıştır.



Şekil 4.24. NiAl(110)-(2x2) yüzeyinde H₂O molekülünün minimum-enerji yolu

Bu reaksiyon yolunda sekiz noktanın görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi geçiş durumu Ni-Ni civarındadır. Başlangıç noktasından sonra 21,23 eV değerinde bir enerji bariyeri hesaplanmıştır. Bu enerji bariyerini geçtikten sonra OH (H) 2Al-Ni (Ni civarı) noktasına hareket eder ve yaklaşık 22,08 eV enerji azalır. Biz H₂O molekülü için Ni-Al noktasını diğer noktalardan daha minimum enerjili nokta olarak bulduk. Dolayısıyla reaksiyon yolunun beklenildiği gibi bu nokta civarı olduğunu gördük. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi H₂O molekülünün bağı OH ve H bağına kırılır. Sonuçta yüzeyin Ni atomu civarına hareket ettiği görüldü. Atomik hidrojenin saf Ni(110) üzerine tutunma ısısı saf Al(110)'dan daha fazladır [72]. Bu durum H'nin NiAl(110) yüzeyi üzerinde Ni tercihli olmasıyla tutarlıdır. Şekil 4.24'de

görüldüğü gibi H_2O ve OH^- H arasında 0,85 eV enerji farkı vardır. Bizim hesaplamalarımızda atomik H tutunma noktasını 2Ni-Al bulmamız; yukarıda ifade edilen deneysel sonuçların eğilimindedir.

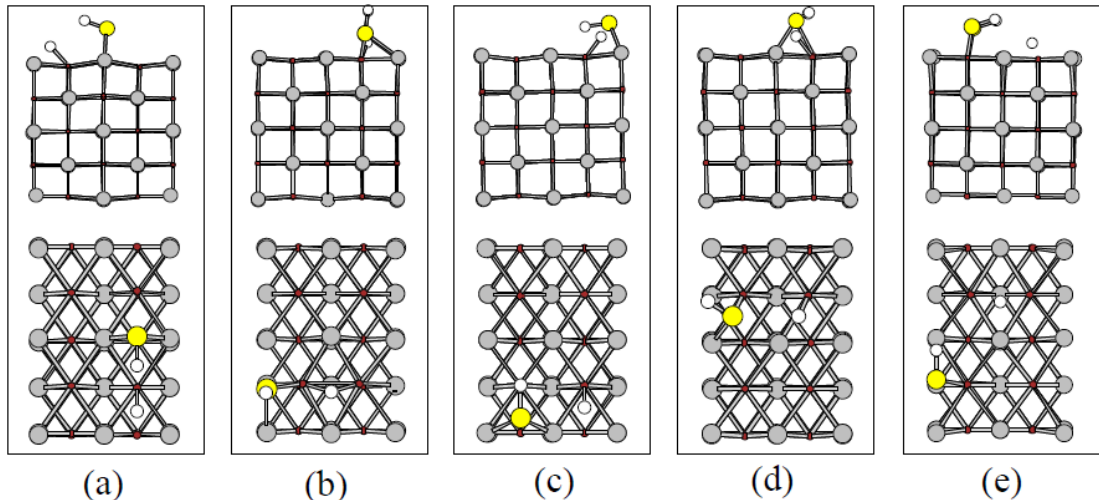
Sonuç olarak; NiAl(110) yüzeyi üzerinde H_2O molekülünün atomik yapısının detayları, tutunma enerjisi, relativ enerjisi ve geçiş durumları ilk ilkeler teorik çalışması ile sunulmuştur. Şekil 4.22 (d)'de görüldüğü gibi H_2O molekülünün Ni-Al civarında -0,39 eV tutunma enerjisine sahip olduğu ve molekülün yüzeye paralel olarak yönelmiş olduğu bulunmuştur. Tutunma enerjisinin düşük olması, molekül yüzey arasındaki çekimin zayıf olduğunu belirtmektedir. En enerjistik noktada (Şekil 4.22. (e)) molekülün O atomu için minimum enerjili nokta 2Al-Ni noktası ve H atomları yüzeyin Al-Al atomlarından yukarı doğru yönelmiştir. H atomları arasındaki bağ uzunluğu gaz fazdaki bağ uzunluğuna eşit ve 0,75 Å değerindedir.

4.6. NiAl(110)-(2x2) Yüzeyine SH ve OH Tutunması

H_2S ($H_2S \rightarrow SH^- + H^+$) ve H_2O ($H_2O \rightarrow OH^- + H^+$) ayrılmış halde NiAl(110)-(2x2) yüzeyi üzerine tutunması yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak incelendi. Benzer şekilde sırasıyla SH ve OH radikallerinin yüzey üzerindeki tutunma noktaları bulundu. Her iki durumda SH'nin OH'den daha zayıf olarak genellikle 2Ni-Al noktasına tutunduğu ve OH'nin de 2Al-Ni noktasına tutunduğu görüldü. SH ve OH moleküllerindeki S, O ve H atomlarının sırasıyla yüzeydeki 2Ni-Al, 2Al-Ni ve Ni-Ni noktalarına daha yakın olduğu görüldü. Bu noktalar, NiAl(110) yüzeyi üzerinde ayrı ayrı S, O ve H için hesaplanan en düşük enerjili noktalar ile uyumlu olduğu tespit edildi.

Önceki bölümlerde belirttiğimiz gibi metal katalitik aktivitede kükürt negatif etkisinden dolayı yoğun ilgi görür. NiAl(110) yüzeyi ise katalizör çalışmalarında büyük ilgiye sahiptir [133]. Katalizör maddeyi etkisiz hale getirme anlamına gelen katalizör zehirlenmesinde $H_2S \rightarrow SH^- + H^+$ şeklinde ayrılarak S rolü anlaşılabilir. Ayrıca bu ayrılma işlemi korozyon ve kırılmaya sebep olan yüzeyin kirlenmesinde etkilidir. H_2S metal yüzeylerinde düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorbe olabilir. Fakat

sıcaklık yükseltildiğinde en kararlı yüzeylerden bile kolayca ayrılır. SH türleri; 170 K'den daha düşük sıcaklıkta deneysel çalışmalar ile H_2S ayrışmasından ve adsorpsiyonundan oluşturulur [130]. Ayrıca S bileşenleri asit yağmurlarında, hava kirliliğinde, iklim değişmelerinde ve yakıtların kalitesini düşürmede rol oynar. S türlerinin düşük termodinamik kararlılığından dolayı S içeren radikal kompleksler henüz anlaşılammıştır. Demir yüzeyi üzerinde H_2S 'nin ayrışması incelendiğinde SH'nin yüzey üzerinde oldukça kararsız olduğu belirtilmiştir [125]. Buradan hareketle $SH^- + H^+$ 'nin NiAl(110) yüzeyi üzerindeki davranışı incelenmiştir. Tüm hesaplamalarda 0,125 monolayer (ML) kaplamaya karşılık gelen (2x2) birim hücre kullanılmıştır.

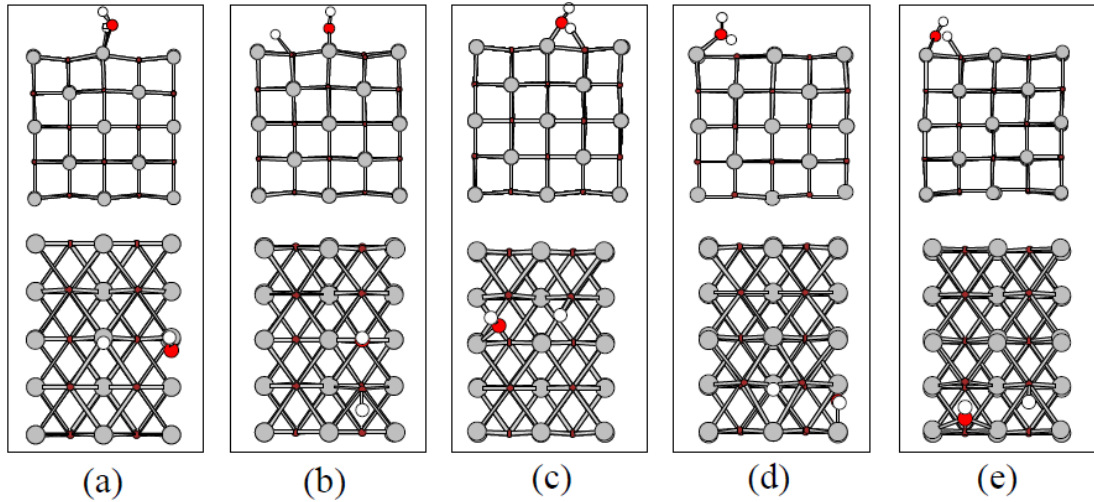


Şekil 4.25. SH-H/NiAl(110) etkileşmesi sonunda elde edilen tutunma noktalarındaki kararlı yapılar (a-e). Üstteki şekil yandan, alttaki şekil ise tepeden görünüşü verir. Ni atomları kırmızı, Al atomları gri, S atomları sarı ve H atomları beyaz renktedir

NiAl(110) yüzeyi üzerine SH^- ve H^+ radikalleri zincir şeklinde yüksek simetrikli olası tutunma noktalarına yerleştirildi (Şekil 4.1) ve Şekil 4.25'de görülen kararlı geometriler elde edildi. (a) durumunda SH radikali Al-Al arasına yerleşmiş ve Al ile bağ yapmıştır. Fakat radikaldeki H atomu Ni atomuna doğru yönelmiştir. Yalnız H ise en yakın Ni atomu ile bağ yapmıştır. (b) durumunda ise H minimum enerjili adsorbe noktası olan 2Ni-Al noktasına yönelmiştir. SH radikali yine Al ile bağ yaparak tutunmuştur. Ancak 2Ni-Al noktasına doğru yönelmiştir. (c) durumunda ise

H, Ni ile bağ yapmış. Fakat 2Al-Ni noktasına doğru kaymıştır. Radikaldeki H atomu ise Ni atomu üstüne gelmiştir. (d) durumunda H yine Ni-Al arasındadır. Fakat Ni ile bağ yapmıştır ve SH radikali de 2Al-Ni noktasına doğru yönelmiştir. SH radikali Ni-Al ile bağ yapmıştır. Fakat radikaldeki H atomu Ni-Ni noktasına doğru yönelmiştir. (e) durumunda H radikali 2Ni-Al üstüne adsorbe olmuştur. Ancak SH radikali iki Ni atomu ile bağ yapmış ve SH radikalindeki H ise Al atomuna kaymıştır.

Katı yüzeyle suyun etkileşmesinin en çok çalışılan konular arasında olduğunu belirtmiştik. Özellikle metal oksit yüzeyde suyun adsorpsiyonu sürekli ilgi görmüştür. Ancak metal yüzeyleri üzerindeki küçük su moleküllerinin hidrojen bağının doğası büyük bir öneme sahip olmakla birlikte yüzey bilimi alanında gizemli bir konudur. Bu amaçla biz çalışmamızda su molekülünü $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$ şeklinde radikallere ayırarak inceledik. Ayrıca hidrojen yüzeye zayıf bir bağla tutunduğu için hidrojen yarı iletkenlerde olduğu gibi belli bir sıcaklık değerinde yüzeyden ayrılır [117] ve yüzey O ile kaplanabilir. Bu çalışmada su molekülündeki H^+ karakteri ile H/NiAl(110) etkileşmesinin karakterini karşılaştırdık.



Şekil 4.26. OH-H/NiAl(110) etkileşmesi sonunda elde edilen tutunma noktalarındaki kararlı yapılar (a-e). Üstteki şekil yandan, alttaki şekil ise tepeden görünüşü verir. Ni atomları kırmızı (küçük), Al atomları gri, O atomları kırmızı (büyük) ve H atomları beyaz renktedir

NiAl(110) yüzeyi üzerine OH^- ve H^+ radikalleri zincir şeklinde yine yüksek simetrik olası tutunma noktalarına yerleştirildi (Şekil 4.1). Şekil 4.26'da görüldüğü gibi en düşük enerjili geometriler elde edildi.

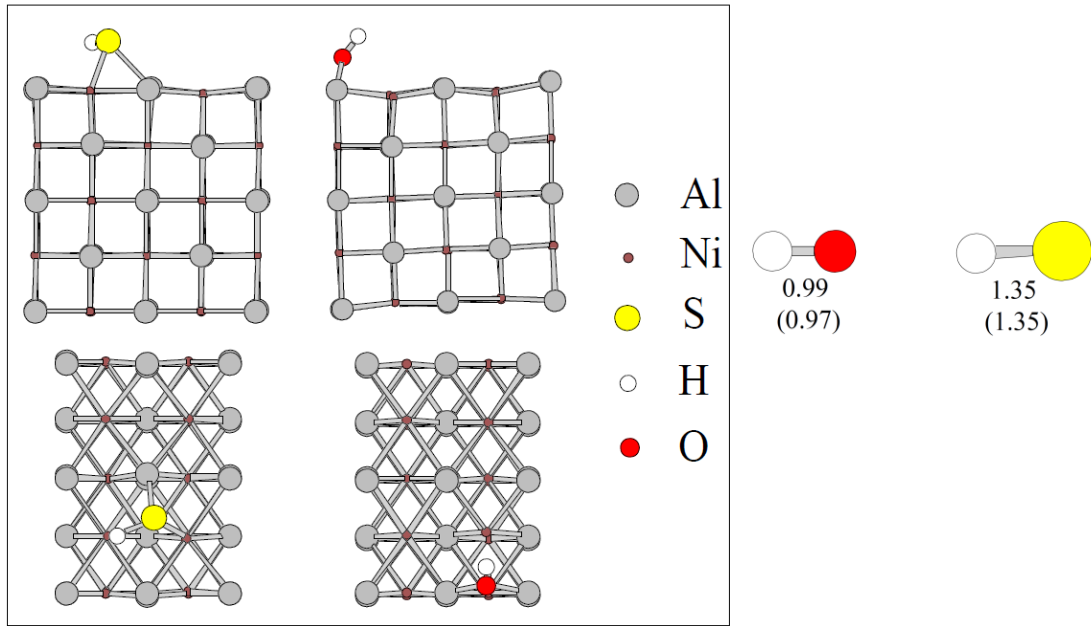
(a) durumunda H ve OH radikalleri yine Al üstüne adsorbe olmuştur. Ancak O atomu yüzeyin boşluk bölgesi olan Ni-Ni noktasına doğru kaymıştır. (b) durumunda ise H atomu Ni ile bağ yapmış. Ancak 2Al-Ni noktasına doğru kaymıştır. OH radikali ise dikey olarak Ni tepesi ile bağ yapmıştır. (c) durumunda H yine Ni-Al arasındadır. Fakat Ni ile bağ yapmıştır. OH radikali yine Al üstüne adsorbe olmuştur. Ancak Al-Al noktasına doğru kaymıştır. (d) durumunda ise H ikinci minimum enerjili adsorbe noktası olan 2Ni-Al noktasına yönelmiştir. OH radikali yine Al ile bağ yaparak adsorbe olmuştur. Ancak 2Ni-Al noktasına doğru yönelmiştir. (e) durumunda ise H Ni ile bağ yapmış. Fakat 2Al-Ni noktasına doğru kaymıştır. OH radikali ise iki Al ile bağ yapmış ve 2Al-Ni noktasına adsorbe olmuştur. Beklediğimiz gibi H^+ karakteri ile H/NiAl(110) etkileşmesi benzer davranışlar göstermiştir. Şekil 4.25 ile Şekil 4.26 ve Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi OH-H radikalleri SH-H radikallerine benzer davranış göstermiştir.

Çizelge 4.9. NiAl(110) yüzeyi üzerine SH-H ve OH-H molekülünün relativ tutunma enerjisi (eV)

Relativ En.	a	b	c	d	e
SH-H	0,57	0,39	0,36	0,34	0,00
OH-H	1,13	0,13	0,13	0,11	0,00

Metal yüzeylerine SH ve OH tutunması birçok elektrokimyasal reaksiyonda önemli rol oynar [136]. Benzer şekilde NiAl(110)-(2x2) yüzeyi üzerine SH(OH) tutunması incelenerek SH^- ve H^+ (OH^- ve H^+) radikallerinin (zincir şeklinde yerleştirilmiş) davranışıyla karşılaştırılmıştır. Önce Şekil 4.27'de görüldüğü gibi optimize olmuş SH ve OH yapıları (gaz faz) elde edilmiş, moleküllerin bağ uzunlukları sırasıyla 1,35 Å ve 0,98 Å olarak bulunmuştur. Parantez içinde verilen deneysel değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca elde ettiğimiz SH ve OH yapıları (gaz faz) diğer teorik ve deneysel hesaplamalar ile mükemmel uyum içindedir [137-139].

NiAl(110)-(2x2) yüzeyi üzerine SH ve OH tutunması incelendiğinde ise SH'nin OH'den daha zayıf olarak genellikle 2Ni-Al noktasına tutunduğu ve OH'nin de 2Al-Ni noktasına tutunduğu görüldü. Her iki durumda SH ve OH moleküllerindeki S, O ve H atomlarının sırasıyla yüzeydeki 2Ni-Al, 2Al-Ni ve Ni-Ni noktalarına daha yakın olduğu görüldü. Bu noktalar NiAl(110) yüzeyi üzerinde ayrı ayrı S, O ve H için hesaplanan en düşük enerjili noktalar ile uyumlu olduğu tespit edildi. En düşük enerjili noktalara tutunmada SH ve OH'nin yüzeye daha paralel olduğu görüldü. Sırasıyla bu noktaların tutunma enerjileri -2,99 eV ve -4,23 eV olarak hesaplandı. SH molekülünün bağ uzunluğu 1,45 Å ve OH molekülünün bağ uzunluğu 0,98 Å olarak bulundu. SH ve OH moleküllerinin ikinci en düşük enerjili noktalarının elde edilmesinde aynı olası tutunma noktasının (Ni-Al ara) kullanılmasıyla benzer tutunma yollarının olduğu görüldü. NiAl(110) yüzeyi üzerinde ayrışma yolu incelendi.

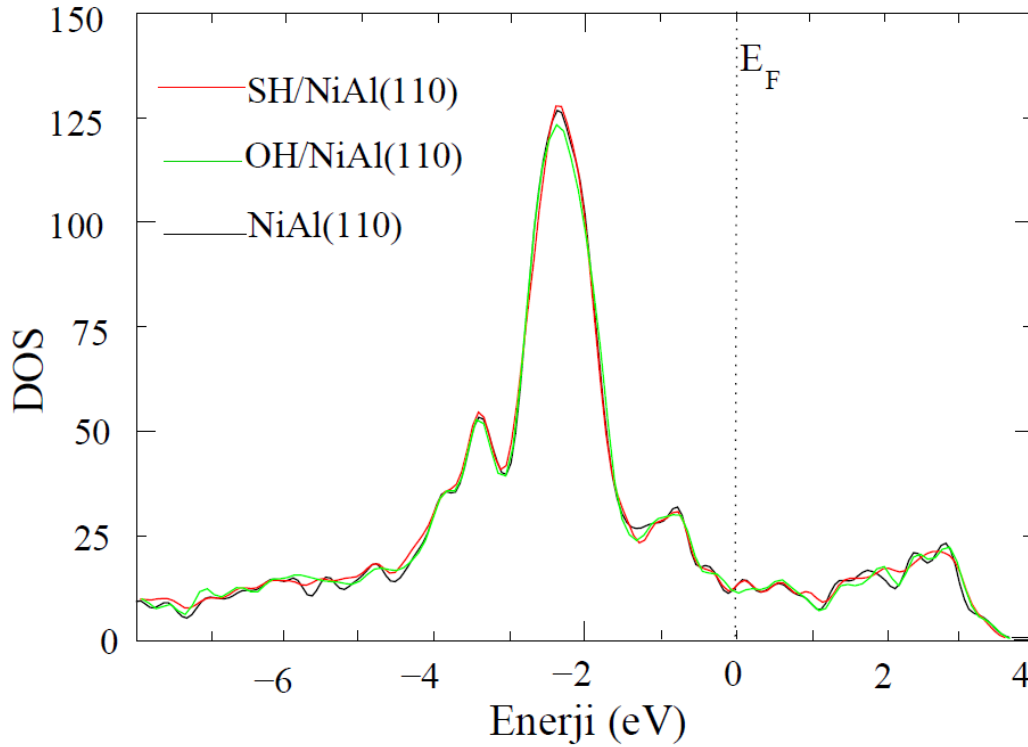


Şekil 4.27. Yüzey üzerinde SH ve OH'nin en düşük enerjili yapıları. Üst şekilde tepeden, alt şekilde ise yandan görünüş verilmiştir (sol). Optimize olmuş SH ve OH yapıları (gaz fazı). Deneysel değerler parantez içinde verilmiştir (sağ)

SH molekülündeki S 2Ni-Al noktasına tutunurken OH molekülündeki O 2Al-Ni noktasına tutunmuştur (Şekil 4.27.). S-Ni bağları eşit ve 2,27 Å, S-Al bağı 2,35 Å uzunluğundadır. O-Al bağı 0,95 Å uzunluğundadır. Tahmin edildiği S, Ni tercihli ve O, Al tercihli noktalara tutunmuştur. $H_2S \rightarrow SH^- + H^+$ ve $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$ ayrılmış halde NiAl(110)-(2x2) yüzeyi üzerindeki en enerjistik noktalarla SH ve OH radikallerinin yüzey üzerindeki tutunma noktalarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Her iki durumda SH'nin OH'den daha zayıf olarak genellikle 2Ni-Al noktasına tutunduğu ve OH'nin de 2Al-Ni noktasına tutunduğu görüldü.

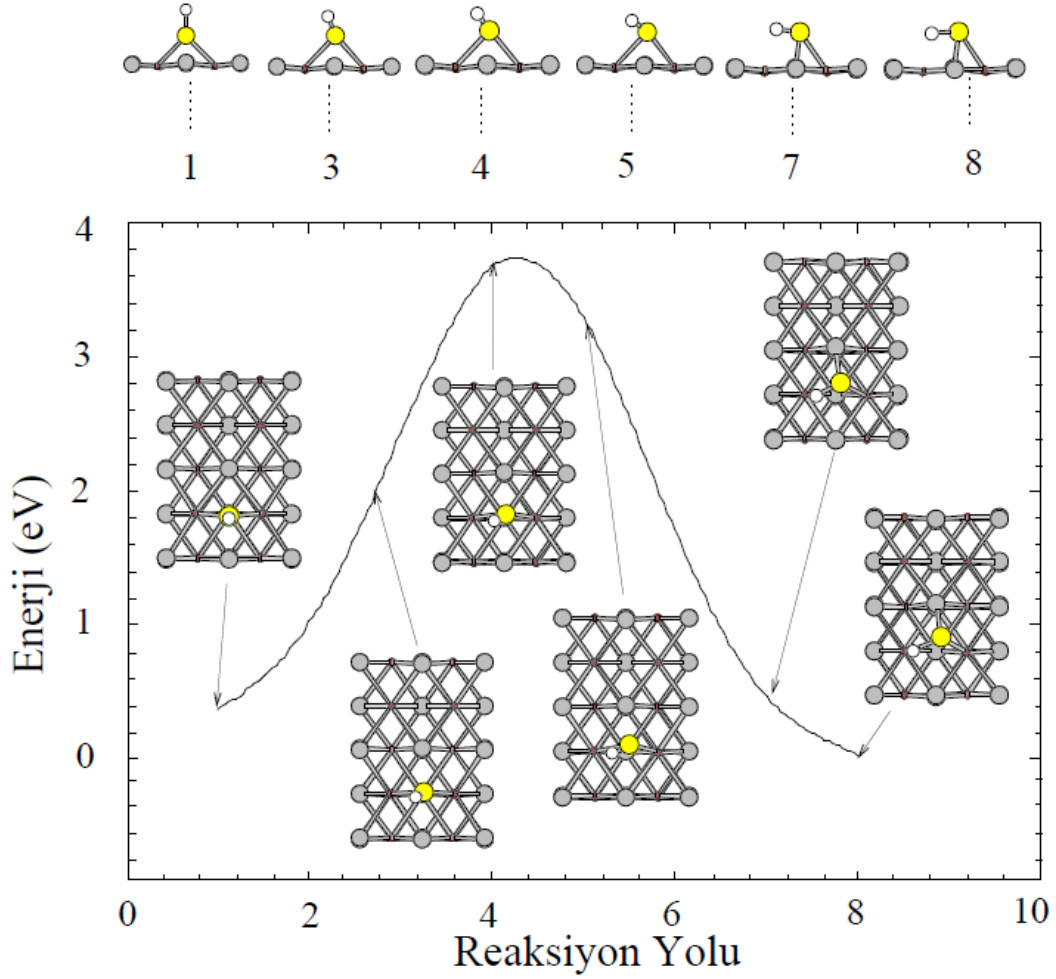
Çizelge 4.10. NiAl(110) yüzeyine SH ve OH tutunma enerjisi E_{ads} (eV), S-H veya O-H bağ uzunluğu r (Å), yüzeydeki Al atomundan S(O) yüksekliği $h_{Al-S(O)}$ (Å), yüzeydeki Al atomundan H yüksekliği h_{Al-H} , yüzeydeki Ni atomundan S(O) yüksekliği $h_{Ni-S(O)}$ (h_{Ni-O}) (Å) ve yüzeydeki Ni atomundan H yüksekliği h_{Ni-O} (Å)'dur

Nokta	E_{ads}	r	$h_{Al-S(O)}$	h_{Al-H}	$h_{Ni-S(O)}$	h_{Ni-H}
SH _{Al-tepe}	-2,99	1,45	2,18	1,79	1,93	2,05
OH _{Ni-tepe}	-4,23	0,98	1,37	2,12	1,36	2,11



Şekil 4.28. Temiz NiAl(110), SH ve OH tutunmuş yüzeyin yoğunluk durumu.

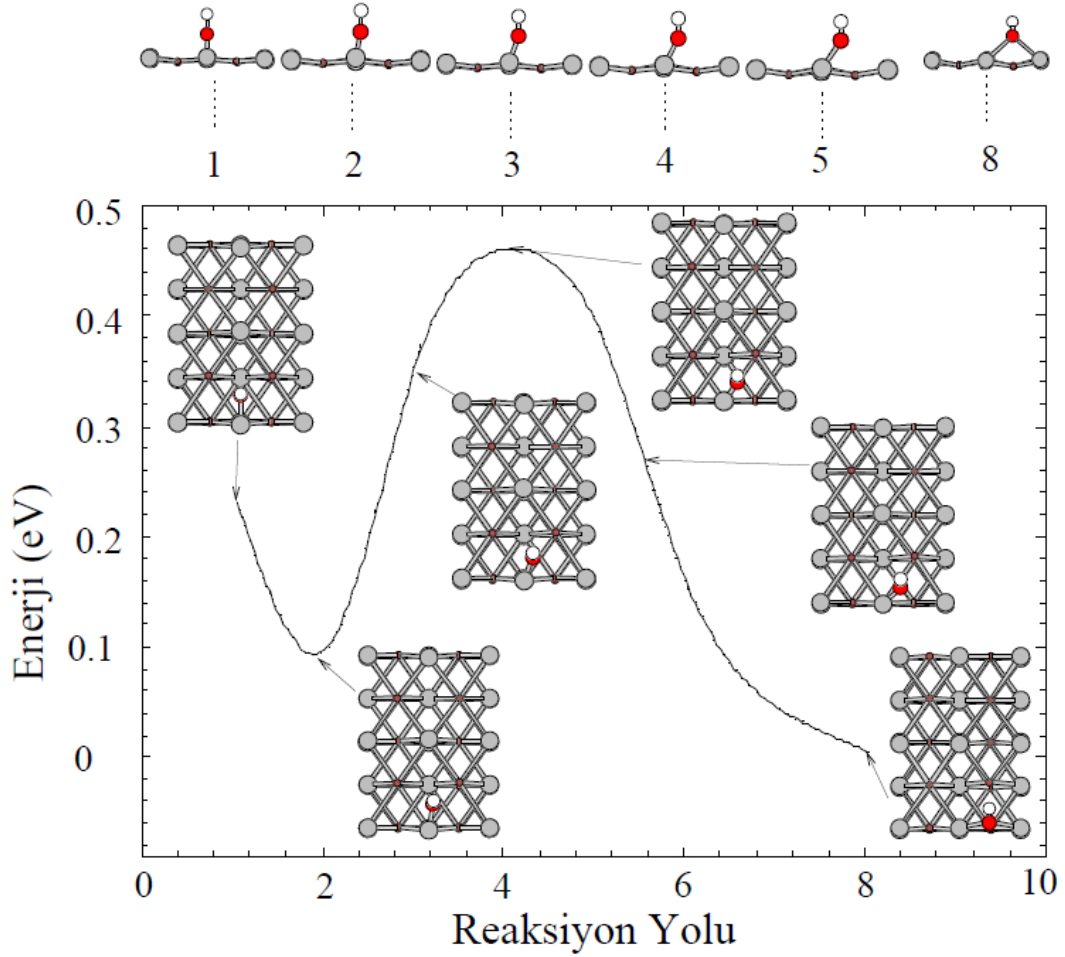
Şekil 4.28’de temiz NiAl(110) yüzeyi ile SH/NiAl(110) ve OH/NiAl(110) yapısının yoğunluk durumu (DOS) karşılaştırılmıştır. Üç eğrinin karakteristiğinin benzer olduğunu gördük. Bu durum tutunmanın zayıf olmasıyla ilgilidir.



Şekil 4.29. NiAl(110)(2x2) yüzeyinde SH minimum-enerji yolu

SH için reaksiyon yolu hesabında görülen geçiş durumu Ni-Ni köprü noktasıdır (Şekil 4.29.). Başlangıç noktası ile bu nokta arasındaki enerji bariyeri 3,30 eV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji bariyerini geçtikten sonra SH atomu 2Ni-Al noktasına hareket eder. OH için reaksiyon yolu hesabında yarı kararlı durum gözlenmiştir (0,13 eV değerinde). Bu noktayı geçtikten sonra 0,36 eV değerinde bir enerji bariyeri ile karşılaşılır. Bu enerji bariyerinden sonra 0,47 eV kaybedilerek en kararlı yapıya ulaşılır (Şekil 4.30). Şekil 4.29 ile Şekil 4.30’da görüldüğü gibi SH (OH)

molekülünün reaksiyon yolunda 0,34 eV (0,23 eV) değerinde bir enerji farkı ve molekülün yüzeyden yüksekliği dikkat çekicidir. En kararlı yapıda ise özellikle H atomu yüzeye yaklaşmış ve molekül yüzeye paralel olmuştur.



Şekil 4.30. NiAl(110)(2x2) yüzeyinde OH minimum-enerji yolu

Sonuç olarak, SH'nin OH'den daha zayıf olarak genellikle 2Ni-Al noktasına tutunduğu ve OH'nin de 2Al-Ni noktasına tutunduğu görüldü. Bu noktalar NiAl(110) yüzeyi üzerinde ayrı ayrı S, O ve H için hesaplanan en düşük enerjili noktalar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. En düşük enerjili noktalara tutunmada SH ve OH'nin yüzeye daha paralel olduğu görülmüştür. SH ve OH moleküllerinin minimum enerjili yolunda enerji bariyerinin olduğu görülmüştür.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Son yıllarda katıların atom ya da molekül-yüzey etkileşmesinin pek çok fiziksel özelliği, yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı *ab initio* metodlarla çalışılmaktadır. Elde edilen sonuçlar, hem deneysel sonuçların desteklenmesi, hem de deneyleri yapılamayan veya henüz yapılmamış olan fiziksel özelliklerin daha iyi anlaşılmasında kullanılmaktadır. İlk ilkeler yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak bu çalışmada atomik yapının detayları, adsorpsiyon enerjisi, relativ enerjileri incelenerek atomik boyutta tutunmanın başlangıç aşaması çalışılmıştır. Bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

- 1- İlk olarak NiAl ve Ni₃Al ikili alaşımının atomik ve elektronik yapısının incelenmesinde, Murnaghan hal-denklemini kullanarak örgü sabitinin farklı değerleri için toplam enerji hesaplanarak denge örgü parametresi hesaplanmış ve bant yapıları çizilmiş, hem deneysel hem de teorik çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür.
- 2- O(H,S)/NiAl(110) adsorpsiyonu yüzeyin farklı kaplamaları (0,125 ML, 0,25 ML ve 0,5 ML) için incelenmiş, yüzey üzerindeki enerjistik olarak daha kararlı noktalar tespit edilmiş ve S, O ve H atomlarının geçiş durumları incelenmiştir. 0,125 ML kaplama için S ve H atomlarının iki Ni ve bir Al atomu içeren boşluk noktasına tutunmuş olduğu ve O atomunun iki Al ve bir Ni atomu içeren diğer bir boşluk noktasına tutunduğu bulunmuştur. Ayrıca en düşük adsorpsiyon enerjisine O, sonra S ve daha sonra H atomunun sahip olduğu; S, O ve H adsorpsiyon enerjilerinin artan kaplamayla azaldığı yani yüzeyin daha kararlı hale geçtiği, O ile S'nin benzer davranış gösterdiği görülmüştür. Kükürt gibi hidrojen gazının metal yüzeylerine tutunması ve saçılmasının çalışılması birçok katalitik reaksiyonlar arkasındaki mekanizmaları atomik boyutta anlamada model olarak kullanılır. Hidrojen en basit tutunan atom olduğundan gaz-yüzey etkileşmesinin temelini oluşturur. Bu çalışmada NiAl(110) yüzeyi ile hidrojen etkileşmesinin incelenmesi, gaz-alaşım yüzeyi etkileşmesinin daha iyi anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Ayrıca NiAl(110) yüzeyine oksijen atomunun tutunması ile oksitlenmenin başlangıç aşamaları çalışılmıştır.

- 3- H₂S molekülünün NiAl(110) yüzeyi üzerindeki atomik geometrisinin detayları, elektronik yapısı, tutunma enerjisi, relativ enerjisi ve geçiş durumları incelenmiştir. Hesaplamalarda; H₂S molekülünün 2Ni-Al noktası civarına zayıf bağla tutunduğu, en enerjistik konum için H atomunun Ni ve Al atomları arasından yukarıda gaz fazında bulunduğu ve S atomunun 2Ni-Al noktasına tutunduğu görülmüştür. Bu davranışın hepsinin oldukça zayıf bir etkileşimi gösterdiği tespit edilmiştir. H₂S molekülünün SH ve H olarak ayrılma yolunun incelenmesinde 6,30 eV değerinde bir enerji bariyeri hesaplanmıştır.
- 4- NiAl(110) yüzeyi ile H₂O molekülünün etkileşmesi incelenmiş, yüzey üzerindeki enerjistik olarak daha kararlı noktalar tespit edilmiştir. H₂O molekülünün dağıldığı, tutunma enerjisinin oldukça küçük (-0,67 eV) ve tutunmanın fiziksel bir yerleşme işlemi olduğu görülmüştür. H₂O molekülünün gaz fazındaki bağ uzunluğu 0,98 Å ve bağ açısı 104,1 ° olarak bulunmuştur. Bu değerleri tutunan H₂O molekülünün değerleriyle ($r_{O-H}=0,99$ Å ve $\Theta_{HOH}=103,9^\circ$) karşılaştırdığımızda geometrisinin çok az değiştiğini söyleyebiliriz. Molekülün dağılmamış olduğu durumda ise molekülün O atomu yüzeyin Al atomuna yaklaşırken H atomları uzaklaşmıştır. Son olarak NiAl(110) yüzeyi üzerinde H₂O molekülünün OH ve H'ye ayrılma yolu çalışılmıştır.
- 5- SH ve OH radikallerinin NiAl(110) yüzeyi üzerindeki tutunma noktaları bulunmuştur. SH'nin OH'dan daha zayıf olarak genellikle 2Ni-Al noktasına tutunduğu ve OH'nin de 2Al-Ni noktasına tutunduğu, SH ve OH moleküllerindeki S, O ve H atomlarının sırasıyla yüzeydeki 2Ni-Al, 2Al-Ni ve Ni-Ni noktalarına daha yakın olduğu görülmüştür. Bu noktaların NiAl(110) yüzeyi üzerinde ayrı ayrı S, O ve H için hesaplanan en düşük enerjili noktalar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. En düşük enerjili noktalara tutunmada SH ve OH'nin yüzeye daha paralel olduğu görülmüştür. SH ve OH moleküllerinin minimum enerjili yolunda enerji bariyerinin olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada NiAl alaşımının en kararlı yüzeyi olan (110) yüzeyi ile atomların ve moleküllerin nasıl etkileştiğinin incelenmesi; yüzeye bağ yapılması ve bağ kopması altında yatan temel prensiplerin atomik seviyede anlaşılmasını sağlamıştır. Bu çalışma alaşım yüzeylerinin özelliklerinin incelenmesi için bir model oluşturabilir.

KAYNAKLAR

1. Hickl, A.J. and Heckel, R.W. "Kinetics of phase layer growth during aluminide coating of nickel", *Metal. and Mater. Trans. A*, 6 (2): 431-440 (1975).
2. Averback, R.S., Bernholc, J., Nelson, D. L., "Clusters and cluster-assembled materials", *Materials Research Society Symposium Proceeding*, Pittsburgh, PA, 206: (1991).
3. Gua, B.C., Kerns, K.P. and Castleman, A.W., "Ti₈C¹²⁺-metallo-carbohedrenes: A new class of molecular clusters?", *Jr. Science*, 255 (5050): 1411-1413 (1992).
4. Krissinel, E.B. and Jellinek, J., "Properties, dynamics, and electronic structure of atoms and molecules 13-atom Ni-Al alloy clusters: Structures and dynamics", *Intern. J. Quantum Chem.*, 62 (2): 185-197 (1997).
5. Jena, P. and Khanna, S.N., "Physics of cluster assembled materials", *Materials Science and Engineering A.*, 217 (18): 218-222 (1996).
6. Wright, P.K. and Evans, A.G., "Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings", *Cur.Opt. Sol. State Mater. Sci.*, 4 (3): 255-265 (1999).
7. Zhou, J. and Guo J.T., "Effect of Ag alloying on microstructure, mechanical and electrical properties of NiAl intermetallic compound", *Materials Science and Engineering A.*, 339 (1-2): 166-174 (2003).
8. Watanabe, R., Andoh, H., Iwashita, K. and Kurosawa, Y., "Electrical characteristics of Ni-Al-Cr alloy electrode for vacuum circuit breaker", *J. Jap. Inst. Metals*, 55 (3): 377-343 (1991).
9. Sands, T., " Stability and epitaxy of NiAl and related intermetallic films on III-V compound semiconductors", *Appl. Phys. Lett.*, 52 (3):197-199 (1988).
10. Joo, G.C., Kalman, Z. and Tsakalakos, T. "On the growth of NiAl intermetallics on III-V semiconductors", *NanoStruct. Mater.*, 1 (3): 213-218 (1992).
11. Goward, G.W., "Surface degradation by oxidation, temperature fluctuations and hot corrosion of Ni- and Co- base superalloys in gas turbine engines", *J. Metals*, 22 (10): 31-39 (1970).
12. Francky, R., Wuttig, M. and Ibach, H., "The adsorption of sulfur, carbon monoxide and oxygen on NiAl(111)", *Surf. Sci.*, 189 (190): 438-447 (1987).

13. Castro, G.R., Isern, H., Schneider, U., Stocker, M. and Wandelt, K., "Xenon adsorption on NiAl(110)", *Vacuum*, 41 (1-3): 393-395 (1990).
14. Castro, G.R., Isern, H., Schneider, U., Stocker, M. and Wandelt, K., " Two-dimensional phase transition of adsorbed xenon on NiAl(110) and Al(110)", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9 (3): 1676-1679 (1991).
15. Shiang, Keh-Dong and Tsong, T.T., "Molecular-dynamics study of self-diffusion: Iridium dimers on iridium surfaces", *Phys. Rev. B*, 49 (11): 7670-7678 (1994).
16. Fallis, M.C., Daw, M.S. and Fong, C.Y., "Energetics of small Pt clusters on Pt(111): Embedded-atom-method calculations and phenomenology", *Phys. Rev. B*, 51 (12): 7817-7826 (1995).
17. Napetschnig, E., Schmid, M. and Varga, P., "Pd, Co and Co-Pd clusters on the ordered alumina film on NiAl(110): Contact angle, surface structure and composition", *Surf. Sci.*, 601 (15): 3233-3245 (2007).
18. Robles, R., Longo, R.C., Vega, A., Rey, C. and Gallego, L. J., "Small Ni clusters at the (110) and (111) surfaces of Al: structures and lack of magnetic moment", *Surf. Sci.*, 482 (2): 976-980 (2001).
19. Longo, R.C., Rey, C. and Gallego, L.J., "Structure and melting of small Ni clusters on Ni surfaces", *Surf. Sci.*, 424 (2): 311-321 (1999).
20. Longo, R.C., Diequez, O. and Gallego, L.J., "Embedded atom model calculations of the structures of small Ni clusters and of a full Ni monolayer on the (001) surface of Al", *Eur. Phys. J. D*, 9 (1-4): 543-546 (1999).
21. Roudgar, A. and Groß, A. "Local reactivity of supported metal clusters: Pd_n on Au(111)", *Surf. Sci.*, 559 (2): L180-L186 (2004).
22. Djajautra D. Ve Cooper B. R., "Oxygen impurities in NiAl: Relaxation effects" *Phys. Rev. B.*, 64 (08): 5121-5126 (2001).
23. Djajautra D. Ve Cooper B. R., "Systematic first-principles study of impurity hybridization in NiAl" *Phys. Rev. B.*, 66 (20): 5108-5116 (2002).
24. Hu, X., Zhang, Y., Lu, G., Wang, T., Xiao, P., Yin, P. ve Xu, H., "Effect of O impurity on structure and mechanical properties of NiAl intermetallics: A first-principles study", *Intermetallics*, 17: 358-364 (2009).
25. Riviere, P., Busnengo, H.F. ve Martin, F., "Adsorption and scattering of H₂ and D₂ by NiAl(110)" *J. Chem. Phys.*, 123 (07): 4705-4711 (2005).

26. Riviere, P., Salin, A. ve Martin, F., "The role of molecular rotation in activated dissociative adsorption on metal surfaces" *J. Chem. Phys.*, 124 (08): 4706-4715 (2006).
27. Konopka, M., Stich, I. ve Terakura, K., "Structure and Dynamics of atomic hydrogen on NiAl(110)" *Phys. Rev. B.*, 65 (12):5418-5425 (2002).
28. Hanbicki, A.T., Rous, P.J. ve Plummer, E.W., "Static and dynamic lattice changes induced by hydrogen adsorption on NiAl(110)" *Phys. Rev. B*, 67 (20): 5405-5418 (2003).
29. Dikici, M., "Katıhal fiziğine giriş", *19 Mayıs Ünv.Yayınları*, Samsun, 1-275 (1993).
30. Çakmak, M., "Theoretical studies of structural and electronic properties of overlayer on semiconductor surfaces", Doktora Tezi, *Exeter Üniversitesi fizik anabilim dalı*, Exeter, 1-176 (1999).
31. Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A.A., Zotov, A.V., Katayama, M., "Surface science", *Springer*, 1-440 (2003).
32. Schlüter, M., Chelikowsky, M.J.R., Louie, S.G. and Cohen, M.L., "Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1×1) and reconstructed (2×1) model structures", *Phys. Rev. B*, 12 (10): 4200-4214 (1975).
33. Usanmaz, D., "III-V yarıiletken yüzeylerine atom tutunmasının yapısal ve elektronik özellikleri", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-143 (2009).
34. Kittel, C., "Introduction to solid state physics", 7th edition,, *Wiley*, New York, 1 (32): 121-125 (1996).
35. Beiser, A., "Modern fiziğin kavramları 1st ed"., Gülsen Önengüt, *Evos Basım*, İstanbul, 366-369 (1963).
36. Slater, J. C., "Note on Hartree's Method", *Phys. Rev.* 35 (2): 210-211 (1930).
37. Fermi E., "A statistical method for determining some properties of the atom", *Rend. Accad.*, 6: 602-7 (1927).
38. Thomas L. H., "The calculation of atomic fields", *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23: 542-550 (1927).
39. Fermi E., "A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements" *Z. Phys.*, 48: 73-79 (1928).

40. Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.* 136: 864-871 (1964).
41. Kohn, W. and Sham, L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, 140 (4A): 1133-1138 (1965).
42. Martin, R.M., "Electronic Structure", *Cambridge University Press*, Cambridge, 1-625 (2004).
43. Tayran, C. "Titanya yüzeyine karbon nanotüp tutunması", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-88 (2009).
44. Ceperley, D.M. and Alder, B.I., "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Phys. Rev. Lett.*, 45 (7): 566-569 (1980).
45. Perdew, J. P. and Zunger, A. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B*, 23 (10): 5048-5079 (1981).
46. Metropolis, N. A., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth M. N. and Teller, A. H., "Equations of state calculations by fast computing machines", *J. Chem. Phys.*, 21 (6): 1087-1092 (1953).
47. Perdew, J.P., Wang, Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev B*, 45 (13): 244-249 (1992).
48. Perdew, J.P, Burke, K., Enzerhof, M., "Generalized Gradient Approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18): 3865-3868 (1996).
49. Anderson, O.K., "Linear methods in bant theory", *Phys. Rev. B*, 12 (8): 3060-3083 (1975).
50. Skriver, H.L., "The LMTO Method-Miffin-Tin Orbitals and electronic structure", *Springer-Verlag*, New York, 1-281 (1984).
51. Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M. and Freeman, A.J., "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule", *Phys. Rev. B*, 24 (2): 864-875 (1981).
52. Wei, S.H., Krakauer, H. and Weinert, M., "Linearized augmented-plane-wave calculation of the electronic structure and total energy of tungsten", *Phys. Rev. B*, 32 (12): 7792-7797 (1985).
53. Tannoudji, C., Diu, B., Lalöe, F., "Mechanical quantities", *Hermann*, Paris, 25 (1994).

54. Monkhorst, H.J., Pack, J.D., "Special points for brilloune-zone integrations", *Phys. Rev. B*, 13 (12): 5188-5192 (1976).
55. Phillips, J.C. and Kleinman, L., "New method for calculating wave functions in crystals and molecules", *Phys. Rev.*, 116 (2): 287-294 (1959).
56. Vanderbilt, D., "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B*, 41 (11): 7892-7896 (1990).
57. Blöchl, P., "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B*, 50 (17): 953-979 (1994).
58. Feynman, R.P., "Forces in molecules", *Phys. Rev.*, 56 (4): 340-343 (1939).
59. Özkaya, S., "Si ve Ge(111) yüzeylerine atom tutunmasının atomik ve elektronik özellikleri", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-114 (2009).
60. Baldereschi, A., "Mean-value point in the Brillouin Zone", *Phys. Rev. B* 7 (12): 5212-5215 (1973).
61. Chadi, D.J. and Cohen M.L., "Special Points in the Brillouin Zone", *Phys. Rev. B*, 8: 5747-5753 (1973).
62. Evarestov, R.A. and Smirnov, V.P. "Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory", *Phys. Status Solidi B*, 119 (1): 9-40 (1983).
63. Burns, G., "Solid state physics", *International Edition, Academic Press*, New York, 54-75 (1990).
64. Vienna *Ab initio* Simulation Package, "Vasp the Guide", *Vienna*, 1-155 (2005).
65. Štich, I., Car, R., Parrinello, M. and Baroni S., "Conjugate gradient minimization of the energy functional: A new method for electronic structure calculation", *Phys. Rev. B*, 39 (8): 4997-5004 (1989).
66. Carling, K.M., Glover, W., Gunaydin, H., Mitchell, T.A. and Carter, E.A., "Comparison of S, Pt, and Hf adsorption on NiAl(1 1 0)", *Surface Science*, 600 (10): 2079-2090 (2006).
67. Murnaghan, F.D., "Finite deformations of an elastic solid", *Am. J. Math.*, 59 (49): 235-260 (1937).
68. Isaev, E.I., Lichtenstein, A.I., Vekilov, Yu.Kh., Smirnova, E.A., Abrikosov, I.A., Simak, S.I., Ahuja, R. and Johansson, B., "*Ab initio* phonon calculations

- for $L1_2$ Ni_3Al and $B2$ $NiAl$ ", *Solid State Communications*, 129 (12): 809-814 (2004).
69. Hanbicki, A.T., Baddorf, A.P., Plummer, E.W., Hammer, B. and Scheffler, M., "The interaction of hydrogen with the (110) surface of $NiAl$ ", *Surf. Sci.*, 331 (1): 811-817(1995).
 70. Lozovoi, A.Y., Alavi, A. and Finnis, M.W., "Surface energy and the early stages of oxidation of $NiAl(110)$ ", *Comp. Phys. Com.*, 137 (1): 174-194 (2001).
 71. Riviere, P., Busnengo, H.F. and Marti, F., "Density functional theory study of H and H_2 interacting with $NiAl(110)$ ", *J. Chem. Phys.*, 121 (2): 751-760 (2004).
 72. Calzolari, A. and Nardelli, M.B., "First principles theory of artificial metal chains on $NiAl(110)$ surface", *Phys. Rev. B*, 72 (04): 5416-5415 (2005).
 73. Hansen K.H., Worren, T., Stempel, S., Lægsgaard, E., Bäumer, M., Freund, H.-J., Besenbacher, F. and Stensgaard, I., "Palladium nanocrystals on Al_2O_3 : Structure and adhesion energy", *Phys. Rev. Lett.*, 83 (20): 4120-4123 (1999).
 74. Li, T., Morris, J.W. and Chrzan, D.C., "Ideal tensile strength of $B2$ transition-metal aluminides", *Phys. Rev. B*, 70 (5): 054107-054112 (2004).
 75. Min, B.I., Freeman, A.J. and Jansen, H.J.F., "Magnetism, electronic structure, and Fermi surface of Ni_3Al ", *Phys. Rev. B*, 37 (12): 6757-6762 (1987).
 76. Jian-hua, X., Min, B.I., Freeman, A.J. and Oguchi, T., "Phase stability and magnetism of Ni_3Al ", *Phys. Rev. B*, 41 (8): 5010-5016 (1990).
 77. Hsu, Li-Shing, Wang, Y.-K. and Guo G.Y., "Experimental and theoretical study of the electronic structures of Ni_3Al , Ni_3Ga , Ni_3In and $NiGa$ ", *J. Appl. Phys.*, 92 (3): 1419-1424 (2002).
 78. Heine, V., in:"The physics of metals", *Cambridge Univer. Press.*, Cambridge, England, (1969).
 79. Friedel, J., in:"The physics of metals, ed. J.M. Ziman", *Cambridge Univer. Press*, New York, (1969).
 80. Eberhardt, W. and Plummer, E.W., "Angle-resolved photoemission determination of the bant structure and multielectron excitations in Ni", *Phys. Rev. B*, 21 (8): 3245-3255 (1980).

81. Eastman, D.E., Himpsel, F.J. and Knapp, J.A., "Experimental band structure and temperature-dependent magnetic exchange splitting of nickel using angle-resolved photoemission", *Phys. Rev. Lett.*, 40 (23): 1514-1517 (1978).
82. Himpsel, J. Knapp, J.A. and Eastman, D.E., "Experimental energy-band dispersions and exchange splitting for Ni", *Phys. Rev. B*, 19 (10): 2919-2927 (1979).
83. Penn, D.R., "Effect of bound hole pairs on the d-band photoemission spectrum of Ni", *Phys. Rev. Lett.*, 42 (14): 921-925 (1979).
84. Guillot, Y., Ballu, J., Paigne, J., Lecante, K. P., Jain, P., Thiry, R., Pinchaux, Y. Petroff and L. M. Falicov, "Resonant photoemission in nickel metal", *Phys. Rev. Lett.*, 39 (25): 1632-1635 (1977).
85. Hüfner, S. and Wertheim, G.K., "Multielectron effects in the XPS spectra of nickel", *Phys. Lett. A*, 51 (5): 299-300 (1975).
86. Heler, P., "Experimental investigations of critical phenomena", *Rep. Progr. Phys.*, 30 (2): 731-826 (1967).
87. Lui, S.C., Davenport, J.W., Plummer, E.W., Zehner, D.M. and Fernando, G.W., "Electronic structure of NiAl", *Phys.Rev.B*, 42 (3): 1582-1597 (1990).
88. Enz, C.P. and Matthias, B.T., "Weak itinerant magnetism as inhibited superconductivity", *Z. Phys. B*, 33 (2): 129-133 (1979).
89. Lawniczak-Jablonska, K., Wojnecki, R. and Kachniarz, J., "The influence of Fe atom location on the electronic structure of Ni₃Al_{1-x}Fe_x: LMTO calculation and x-ray spectroscopy", *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (10): 2333-2350 (2000).
90. Buis, N., Franse, J.J.M. and Brommer, P.E., "The magnetic properties of Ni₃Al under pressures", *Physica B+C*, 106 (1): 1-8 (1981).
91. Boer, F.R., Schinkel, C.J.U., Biesterbos, J. and Proost, S., "Exchange-enhanced paramagnetism and weak ferromagnetism in the Ni₃Al and Ni₃Ga phases; giant moment inducement in Fe-doped Ni₃Ga", *J. Appl. Phys.* 40 (3): 1049-1055 (1969).
92. Van der Heide, P.A.M., Buiting, J.J.M., Ten Dam, L.M., Schreurs, L.W.M., de Groot, R.A. and Vroomen, A.R., "Spectroscopic ellipsometry of Ni₃Al in comparison with band-structure calculations", *J. Phys. F:Met. Phys.*, 15 (5): 1195-1201 (1985).
93. Ono, K. and Stern, R., "Elastic constants of Ni₃Al between 80 and 600 K", *Trans. Metal. Soc. AIME*, 245 (1): 171-172 (1969).

94. Dickson, R.W., Wachtman, J.B. and Copely, S.M., "Elastic constants of single-crystal Ni₃Al from 10° to 850°C", *J. Appl. Phys.*, 40 (5): 2276-2279 (1969).
95. Kayser, F.X. and Stassis, C. "The elastic constants of Ni₃Al at 0 and 23.5°C", *Phys. Status Solidi A*, 64 (1): 335-342 (1981).
96. Wallow, F., Neite, G., Schröer, W. and Nembach, E., "Stiffness constants, dislocation line energies, and tensions of Ni sub 3 Al and of the gamma '-phases of Nimonic 105 and of Nimonic PE16 ", *Phys. Status Solidi A*, 99 (2): 483-490 (1987).
97. Franse, J.J.M., Rosen, M. and Wohlfarth, E.P., "Changes of the elastic moduli of Ni₃Al at the Curie point", *Physica B&C*, Amsterdam, 86-88 (1): 317-318 (1977).
98. Bernhoeft, N.R., Lonzarich, G.G., Mitchell, P.W. and Paul, D.McK., "Magnetic excitations in Ni₃Al at low energies and long wavelengths", *Phys. Rev. B*, 28 (1): 422-424 (1983).
99. Dhar, S.K. and Gschneidner, Jr.K.A., "Effect of magnetic field on the heat capacity of Ni₃Al alloys", *Phys. Rev. B*, 39 (11): 7453-7460 (1989).
100. Dood, W. and Chatel, P.F. "Low temperature specific heat of Ni₃Al and Ni₃Ga", *J. Phys. F*, 3 (5): 1039-1053 (1973).
101. Jaeger, R.M., Kuhlenbeck, H., Freund, H.-J., Wuttig, M., Hoffmann, W., Franchy, R. and Ibach, H., "Formation of a Well-Ordered Aluminium Oxide Overlayer by Oxidation of NiAl(110)", *Surf. Sci.*, 259 (3): 235-252 (1991).
102. Franchy, R., "Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces", *Surf. Sci. Report*, 38 (6-8): 195-294. (2000).
103. Davis, H.L. and Noonan, J.R., "Rippled relaxation in the (110) surface of the ordered metallic alloy NiAl", *Phys. Rev. Lett.*, 54 (6): 566-569 (1985).
104. Mullins, D.R. and Overbury, S.H. "The structure and composition of the NiAl(110) and NiAl(100) surfaces", *Surf. Sci.*, 199 (1-2): 141-153 (1988).
105. Freund, H.-J., Kuhlenbeck, H. and Staemmler, V., "Oxide surfaces", *Rep. Prog. Phys.*, 59 (3): 283-347 (1996).
106. Nilius, N., Wallis, T.M. and Ho, W., "Vibrational spectroscopy and imaging of single molecules: Bonding of CO to single palladium atoms on NiAl(110)", *J. Chem. Phys.*, 117 (24): 10947-10952 (2002).

107. Wallis, T.M., Nilius, N. and Ho, W., "Single molecule vibrational and electronic analyses of the formation of inorganic complexes: CO bonding to Au and Ag atoms on NiAl(110)", *J. Chem. Phys.*, 119 (4): 2296-2300 (2003).
108. Lozovoi, A.Y., Alavi, A. and Finnis, M.W., "Surface stoichiometry and the initial oxidation of NiAl(110)", *Phys. Rev. Lett.*, 85 (3): 610-613 (2000).
109. Hu, J., Shang, J., Zhang, Y., Zhou, C. and Xu, H., "First-principles study on initial oxidation of NiAl (110)", *Mater. Sci. For.*, 546 (9): 1455-1460 (2007).
110. Isern, H. and Castro, G.R., "The initial interaction of oxygen with a NiAl(110) single crystal: a LEED and AES study", *Surf. Sci.*, 211 (2): 865-871 (1989).
111. Eichler, A., Mittendorfer, F. and Hafner, J., "Precursor-mediated adsorption of oxygen on the (111) surfaces of platinum-group metals", *Phys. Rev. B*, 62 (7): 4744-4755 (2000).
112. Yamagishi, S., Jenkins, S.J. and King, D.A., "First principles studies of chemisorbed O on Ni{111}", *Surf. Sci.*, 543 (1-3): 12-18 (2003).
113. Henkelman, G. and Jonsson, H., "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points", *J. Chem. Phys.*, 113 (22): 9978-9986 (2000).
114. Ruda, M., Farkas, D. and Abriata, J., "Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys", *Physical Review B*, 54 (14): 9765-9774 (1996).
115. Hammer, B. and Scheffler, M., "Local chemical reactivity of a metal alloy surface", *Phys. Rev. Lett.*, 74 (17): 3487-3490 (1995).
116. Castro, G.R., Drakova, D., Grillo, M.E. and Doyen, G., "A comparative theoretical study of atomic hydrogen adsorption on the (110) faces of Al, Cu, Ni, and NiAl", *J. Chem. Phys.*, 105 (21): 9640-9648 (1996).
117. Yang, H. and Whitten, J.L., "Adsorption of SH and OH and coadsorption of S, O and H on Ni(111)", *Surf. Sci.*, 370 (2): 136-154 (1997).
118. Hammer, L., Landskron, H., Nichtl-Pecher, W., Fricke, A., Heinz, K. and Müller, K., "Hydrogen-induced restructuring of close-packed metal surfaces: H/Ni(111) and H/Fe(110)", *Phys. Rev. B*, 47 (23): 15969-15972 (1993).
119. Rivoaland, L., Maurice, V., Josso, P., Bacos, M.-P. and Marcus, P., "The effect of sulfur segregation on the adherence of the thermally-grown oxide

- on NiAl—I: Sulfur segregation on the metallic surface of NiAl(001) single crystals and at NiAl(001)/Al₂O₃ interfaces”, *Oxidation of Metals*, 60 (1-2): 137-157 (2003).
120. Oed, W., Starke, U., Bothe, F. and Heinz, K., “LEED structure analysis of p(2 x 2)S/Ni(100)”, *Surf. Sci.*, 234 (1-2): 72-78 (1990).
121. Yeo, Y.Y., Vattuone, L. and King, D.A., “Calorimetric heats for CO and oxygen adsorption and for the catalytic CO oxidation reaction on Pt (111)” *J. Chem. Phys.*, 106 (1): 392-401 (1996).
122. Spencer, M.J.S., Todorova, N. and Yarovsky, I., “H₂S dissociation on the Fe(100) surface: An *ab initio* molecular dynamics study” *Surf. Sci.*, 602 (8): 1547-1553 (2008).
123. Spencer, M.J.S. and Yarovsky, I., “Ab initio molecular dynamics study of H₂S dissociation on the Fe(110) surface” *J. Phys. Chem., C* 111 (44): 16372-16378 (2007).
124. Jiang, D.E. and Carter, E.A., “Adsorption, Diffusion, and Dissociation of H₂S on Fe(100) from First Principles” *J. Phys. Chem. B*, 108 (50): 19140-19145 (2004).
125. Jiang, D.E. and Carter, E.A., “First principles study of H₂S adsorption and dissociation on Fe(110)” *J. Surf. Sci.*, 583 (1): 60-68 (2005).
126. Alfonso, D R., “First-principles studies of H₂S adsorption and dissociation on metal surfaces” *Surf. Sci.*, 602 (16):2758-2768 (2008).
127. Albenze, E.J. and Shamsi, A., “Density functional theory study of hydrogen sulfide dissociation on bi-metallic Ni–Mo catalysts” *Surf. Sci.*, 600 (16): 3202-3216 (2006).
128. Jiang, D.E. and Carter, E.A., “Effects of Alloying on the Chemistry of CO and H₂S on Fe Surfaces” *J. Phys. Chem. B*, 109 (43): 20469-20478 (2005).
129. Lide, D.R. (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, *Internet Version 2006*, [Online], Taylor and Francis, Boca Raton, USA.
130. Baca, A.G., Schulz, M.A. and Shirley, D.A. “Electron energy loss spectroscopy of H₂S adsorbed on Ni(100)”, *J.Chem. Phys.*, 81 (12): 6304-6309 (1984).
131. Thiel, P. A. and Madey, T.E., “The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects”, *Surf. Sci.*, 7 (6-8): 211-385 (1987).
132. Henderson, M. A. “The interaction of water with solid surfaces: fundamental

- aspects revisited”, *Surf. Sci.*, 46 (1-8): 1-308 (2002).
133. Qin, C. and Whitten, J. L., “Interaction of S, SH and H₂S with Ag(100)”, *J. Phys. Chem. B*, 588 (1-3): 83-91 (2005).
134. Cao, Y. and Zhao-Xu Chen, “Theoretical studies on the adsorption and decomposition of H₂O on Pd(111) surface”, *Surf. Sci.*, 600 (19): 4572-4583 (2006).
135. Meng, S., Wang, E.G. and Gao, S., “Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies”, *Phys. Rev. B*, 69 (19): 195404-195417 (2004).
136. Koper, Marc T.M. and A. van Santen, R., “Interaction of H, O and OH with metal surfaces “ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472 (2): 126-136 (1999).
137. Alfonso, D.R., Cugini, A.V. and Sorescu, D.C., “Adsorption and decomposition of H₂S on Pd(111) surface: a first-principles study” *Catalysis Today*, 99 (3-4) 315-322 (2005).
138. Chase, J.M.W., “NIST-JANAF thermochemical tables”, **Hemisphere, New York**, (1989)
139. Wang, C., Zhang, G., Wang, Z., Li, Q.S. and Zhang, Y., “Direct ab initio dynamics study of the hydrogen abstraction reaction: H₂S+O→HS+OH “, *J. Molec. Struc.:THEOCHEM*, 731 (1-3): 187-192 (2005).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : EVECEN, Meryem
 Uyruğu : TC
 Doğum tarihi ve yeri: 1972 Çarşamba/Samsun
 e-mail : mevecen@gazi.edu.tr
 mevecen@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2010
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2000
Lisans	19 Mayıs Üniv./ Fizik Öğretmenliği	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1995-	MEB	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. M. Evecen, M.Çakmak, “Adsorption of S, O, and H on the NiAl(110)-(2x2) surface”, *Physica B*, 405 (18): 4059-4063, (2010)
2. M. Evecen, M. Çakmak, “First-principle studies of dissociative adsorption of H₂O on NiAl(110)-(2 × 2) surface” *Surface and Interface Analysis*, 42 (6-7): 1326-1329, (2010)

3. M. Evecen, M. Çakmak, “Local reactivity of small nickel clusters on NiAl(110)-(2x2), *Balkan Physics Letters*, Vol 16, 161030, (2009)
4. M. Evecen, M.Çakmak, “First principles studies of H₂S adsorption on NiAl(110)-(2x2)”, (gönderildi)

Sözlü Sunum

1. M.Evecen, M.Çakmak, “NiAl(110)-(2x2) yüzeyinde Ni₄ ve Ni₆ topaklarının atomik yapısı” *XIV. Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, Hacettepe Üniversitesi, P56, p88 (2007).

Posterler

1. M.Evecen, M.Çakmak, “NiAl(110)-(2x2) yüzeyine HS ve HO tutunması” *XVI. Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, Gazi Üniversitesi, P60, (2009).
2. M.Evecen, M.Çakmak, “First-principle studies of H₂O adsorption energies on NiAl(110)-(2 × 2)” *13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis*, Dedeman, Antalya, P94, (2009).
3. M.Evecen, M.Çakmak, “Study of H₂S adsorption energies on NiAl(110)-(2x2)” *5. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, Anadolu Üniversitesi, PA129 (2009).
4. M.Evecen, M.Çakmak, “Local reactivity of small nickel clusters on NiAl(110)-(2x2)” *Turkish Physical Society 25th International Conference*, Bodrum, Türkiye, P456 (2008).
5. M.Evecen, M.Çakmak, “Adsorption of H on NiAl(110)-(2x2)” *Turkish Physical Society 24th International Conference*, Malatya, Türkiye P288 (2007).
6. M. Evecen, M.Çakmak, “Adsorption of S and O on NiAl(110)-(2x2)” *IVC-17, ICSS-13, Stockholm-İsveç*, July 2-7 (2007).

Hobiler

Kitap okumak, Yemek yapmak, Yüzmek, Yürüyüş yapmak