

**BAZI GAZ-YÜZEY REAKSIYONLARINDA ÇARPIŞMA DİNAMİĞİ:
KLASİK YOLAK (TRAJECTORY) İNCELEMESİ**

Ülkü BAYHAN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ağustos 2006
ANKARA**

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ülkü Bayhan

Ülkü BAYHAN tarafından hazırlanan BAZI GAZ-YÜZEY SİSTEMLERİNDE
ÇARPIŞMA DİNAMİĞİ: KLASİK YOLAK (TRAJECTORY) İNCELEMESİ adlı
bu tezin DOKTORA tezi olarak uygun olduğunu onaylarım


Doç. Dr. Mehmet Çivi
Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında oybirliği ile Doktora tezi
olarak kabul edilmiştir.

Başkan: :Prof. Dr. Mehmet Zengin

Üye : Prof. Dr. Hüseyin Aktaş

Üye : Prof. Dr. Mehmet Şimşek

Üye : Prof. Dr. Basri Ünal

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÇİVİ

Tarih : 10.08.2006

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

**BAZI GAZ-YÜZEY REAKSIYONLARINDA ÇARPIŞMA DİNAMİĞİ:
KLASİK YOLAK (TRAJECTORY) İNCELEMESİ
(Doktora Tezi)**

Ülkü BAYHAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ağustos 2006

ÖZET

Tungsten (100) ve (110) yüzeyine tutunmuş hidrojen atomu ile O₂ ve N₂ moleküllerinin çarpışma reaksiyonunu modellemek üzere klasik yolak metodunun kullanıldığı bir bilgisayar program kodu geliştirildi. Model olarak seçilen O₂(gaz) / H(ads) / W(100) ve N₂(gaz) / H(ads) / W(100) sistemlerinde adatom kopma olasılığının potansiyel derinliğine, komşu atom sayısına ve çarpışma enerjisine,yüzey düzleminin yapısına(W(100) ve W(110)) bağlılığı incelendi. Kopma olasılıkları için elde edilen veriler mevcut teorik ve deneysel sonuçlarla uyum göstermektedir.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar Kelimeler : Hidrojen, Oksijen Molekülü, Adsorbent, Atom-Molekül Çarpışma Reaksiyonu, Reaksiyon, Tungsten, Kimyasal Yüzey reaksiyonları, Klasik Yolak Yöntemi, Kopma Olasılığı.
Sayfa Adedi : 57
Tez Yöneticisi :Doç. Dr. Mehmet ÇİVİ

**COLLISION DYNAMICS OF MANY GAS-SURFACE REACTIONS
CLASSICAL TRAJECTORY METHOD**

(Ph.D. Thesis)

Ülkü BAYHAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

August 2006

ABSTRACT

A computer program code has been developed for the application of Classical Trajectory Method to W(100) and W(110) Tungsten surface adsorbed hydrogen atom with O₂ and N₂ collision systems on surface. By this model systems for O₂(gas) / H(ads) / W(100) and N₂(gas) / H(ads) / W(100) dependence of adatom dissociation probabilities on the well depth, number of neighbors of the center surface atom and collision energy and as a function of structure of the substrate plane has been studied. Data of adatom dissociation probabilities were in good agreement with the available theoretical and experimental results.

Science Code : 202.1.008

Key Words : Hydrogen, Oxygen Molecules, Adsorbates, Atom-Molecule Collisions, Chemical Reactions, Tungsten, Surface Reactions, Classical Trajectory Method, Dissociation Probability.

Page Number : 57

Adviser : Doç. Dr. Mehmet ÇİVİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yakın ilgi, yardım ve moral desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Doç. Dr. Mehmet ÇİVİ'ye, tavsiyelerinden faydalandığım hocalarım Sayın Prof. Dr. Hüseyin Aktaş ile Sayın Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK'e teşekkür ederim. Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ndeki hocalarıma, tüm çalışma arkadaşlarıma, ayrıca Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına ve yardımlarından dolayı Hacı Özışık'a, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Yasemin Çifçi, Araş. Gör. S. Şebnem ÇETİN ve Araş. Gör. Nefise DİLEK'e, Meryem Evecen'e, eşim Yrd. Doç. Dr. Sadık BAYHAN'a ve kızım Başak ile oğlum Barış'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER	VII
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	IX
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİ.....	6
2.1. Adatom-Yüzey Dinamiği	6
2.2. Deney-Teori-Simülasyon İlişkisi ve Klasik Yolak (Trajectory) Metodu	8
2.3. Tahmin Et - Düzelt (Predictor-Corrector) Algoritması.....	11
2.4. Etkileşme Modeli ve Potansiyel Enerji Fonksiyonu	13
2.5. Potansiyel Parametrelerinin Belirlenmesi	20
2.5.1. Genel eşitlikler	20
2.5.2. Parametreler	25
2.6. Hareket Denklemlerinin İntegrasyonu ve Başlangıç Şartlarının Örneklenmesi	26
3. ETKİLEŞME MODELİNİN ÖRNEK SİSTEMLERE UYGULANMASI.....	30
3.1. $O_2(gaz)/H(ads)$ Etkileşmesinin W(100) ve W(110) Düzlemlerinde Adatomun Kopma Olasılığının İncelenmesi	30
3.1.1. Kopma olasılığının potansiyel derinliğine bağlılığı.....	30
3.1.2. Kopma olasılığının komşu atom sayısına bağlılığı	36

	Sayfa
3.1.3. Kopma olasılığının çarpışma enerjisine bağlılığı.....	38
3.2. $N_2(gaz)/H(ads)$ Etkileşmesinin W(100) VE W(110) Düzlemlerinde Adatomun Kopma Olasılığının İncelenmesi	40
3.2.1. Adatomun kopma olasılığının potansiyel derinliğine bağlılığı.....	40
3.2.2. Adatomun kopma olasılığının komşu atom sayısına bağlılığı	45
3.2.3. Adatomun kopma olasılığının çarpışma enerjisine bağlılığı.....	47
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	56

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. H adatomunun parametreleri.....	25
Çizelge 2.2. Temel durumdaki moleküllerin spektroskopik parametreleri	25
Çizelge 2.3. Sistemin limit enerji aralığı ve uzaklık parametreleri	26
Çizelge 2.4. Gaz fazındaki molekülün termokimyasal ölçümler sonucu elde edilen molekül-molekül uzaklığı ve enerji parametreleri	26

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. W(100).yüzeyinde adatom-molekül çarpışma sistemi.....	14
Şekil 2.2. W (110) yüzeyinde adatom-molekül çarpışma sistemi.....	16
Şekil 2.3. Reaksiyonun başlama uzaklığı R_0 'ın belirlenmesi	24
Şekil 3.1. E=1,0 eV'de adatom kopma olasılığının $O_2(gaz)/H(ads)/ W (100)$ sistemini tanımlayan $V(R, x_H, x_{O_2}, \theta)$ potansiyelinin D potansiyel teriminin değişimine bağlılığı.	30
Şekil 3.2. E=1,0 eV'de adatom kopma olasılığının $O_2(gaz)/H(ads)/ W (110)$ sistemini tanımlayan $V(R, x_H, x_{O_2}, \theta)$ potansiyelinin D potansiyel teriminin değişimine bağlılığı.	31
Şekil 3.3. $O_2(gaz)/H(ads)/ W(110)$ etkileşmesinde $D=0,784$ eV, E=1,0 eV'de kopmanın olmadığı (nondissociative) durum.	33
Şekil 3.4. $O_2(gaz)/H(ads)/W(100)$ etkileşmesinde $D=1,37$ eV ve E=1,0 eV Olduğunda kopmanın gözlemlendiği durum(dissociative case).	34
Şekil 3.5. Adatomun koparken molekül ile bağ yapmadığı durumunda $D=4,62$ eV ve E=1,0 eV'de adatom bağı, $R(t)$ ve H- O_2 uzaklığının zamanla değişimi.....	35
Şekil 3.6. Kopma olasılığının adatom-metal atomu komşuluk etkileşme mertebesine bağlılığı	36
Şekil 3.7. $D=1,83$ eV'de adatom kopma olasılığının çarpışma enerjisine bağlılığı.....	38
Şekil 3.8. E=1,0 eV'de adatom kopma olasılığının $N_2(gaz)/H(ads)/W(100)$ etkileşme potansiyeli $V(R, x_H, x_{N_2}, \theta)$ 'nin D potansiyel derinliğine bağlılığı	40
Şekil 3.9. E=1,0 eV'de adatom kopma olasılığının $N_2(gaz)/H(ads)/W (110)$ sistemini tanımlayan $V(R, x_H, x_{N_2}, \theta)$ potansiyelinin D potansiyel teriminin değişimine bağlılığı.	41
Şekil 3.10. $N_2(gaz)/H(ads)$ etkileşmesindeW(100)düzleminde $D=0,784$ eV, E=1,0 eV'de kopmanın olmadığı (nondissociative) durum.	43

Şekil	Sayfa
Şekil 3.11. $N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşmesinde $W(100)$ düzleminde $D=1,37$ eV ve $E=1,0$ eV olduğunda kopmanın gözlemlendiği durum(dissociative case).	44
Şekil 3.12. Kopma olasılığının adatom-metal atomu komşuluk etkileşme mertebesine bağlılığı.	46
Şekil 3.13. $D=1,64$ eV’de adatom kopma olasılığının çarpışma enerjisine bağlılığı.	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a	Molekül ile adatom arasındaki denge mesafesi
b₁	Adatom-yüzey erişim parametresi
b₂	Molekül erişim parametresi
D_a	M _a molekül atomu ile adatom arasındaki potansiyel enerji
D_b	M _b molekül atomu ile adatom arasındaki potansiyel enerji
d₁	Adatom-yüzey denge mesafesi
d₂	Molekül denge mesafesi
D₁	Adatomun denge bağ enerjisi
D₂	Molekülün bağlanma enerjisi
d_w	Yüzeyin örgü sabiti
I	Yüzeğe gönderilen molekülün eylemsizlik momenti
L_i	Adatom ile ikili etkileşen çeşitli mertebeden metal atomları arası mesafeler
L_i⁰	Adatom ile ikili etkileşen çeşitli mertebeden metal atomları arası denge mesafesi
l_i	Diğer etkileşmelerin adatom-merkez atomu etkileşmesine göre kıyaslama faktörü
M₁	İki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi
M₂	Yüzeğe gönderilen molekülün indirgenmiş kütlesi
n_i	L _i mesafedeki yüzey atomları sayısı
R	Molekül-yüzey mesafesi

Simgeler**Açıklama**

R_0	Başlangıçtaki molekül-yüzey denge mesafesi
x_1	Adatomun dengeden ayrılma miktarı
x_2	Molekülün dengeden ayrılma miktarı
z_a	M_a molekül atomu-adatom arası mesafe

Kısaltmalar**Açıklama**

z_{a0}	M_a molekül atomu-adatom arası denge mesafesi
z_b	M_b molekül atomu-adatom arası mesafe
z_{b0}	M_b molekül atomu-adatom arası denge mesafesi
Θ	Adatom-merkez atomu doğrultusu ile molekülün kütle merkezi arasındaki açı
μ	Sistemin indirgenmiş kütlesi
β	Normalizasyon faktörü
ω_e	Molekülün temel titreşim frekansı
ω_{ij}	Molekülün açısal frekansı
Ω_1	Adatomun başlangıçtaki titreşim fazı
Ω_2	Molekülün başlangıçtaki titreşim fazı
ΔH	Adsorpsiyon ısısı
ps	Piko saniye (10^{-12} s)
fs	Femto saniye (10^{-15} s)
KYM	Klasik Yolak (Trajectory) Metodu

1. GİRİŞ

Molekül veya atomların yüzey etkileşmeleri örnekleri ile günlük hayatta çok sık karşılaşılabılır. Pencerenizin camını silerken, kağıt üzerine yazı yazarken veya birşey yapıştırırken karşılaşılan bu olaylar, kirliliği oluşturan atom veya moleküller ile cam yüzeyi, mürekkep ya da yapıştırıcı ile kağıt yüzeyi arasındaki etkileşme sonucu oluşmaktadır.

Temelde gaz-yüzey etkileşmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkan olaylardan korozyon, hijyen için alınan önlemler, çevre kirliliğine sebep olan gazların zararlı etkilerinin azaltılması konusunda yapılan çalışmalar, benzinin kataliz edilerek oktanının yükseltilmesi, azotun katalitik reaksiyonu sonucu amonyak oluşumu, sıvı yağların nikel zeolitlerde hidrojen ile reaksiyonu sonucu katı yağ elde edilmesi vb. gibi olaylar gaz-yüzey tepkimeleri araştırmalarına temel teşkil etmektedir [1,2].

Ayrıca günümüzde metal yüzeyinde oluşan kimyasal reaksiyonlar, kataliz, buhar depolanması, maden ile cam üzerine yapılan resim (etching) ve metal yüzeyinde zamanla yıpranmaya neden olan korozyon araştırmacıların sürekli olarak ilgisini çekmektedir. Bu tür yüzey reaksiyonlarının metalin atomik düzeydeki özelliklerine bağlı olmasının yanısıra metal yüzeyinde kimyasal bağ yapan türlerin (adsorbe olmuş atom ya da moleküller) özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle reaksiyona girenler ve ürünlerin özelliklerinin de incelenmesi gerektiği anlaşılmıştır. Yüzey reaksiyonları bu alanda araştırma yapan bilim adamlarının son yirmi yılda yeni gelişmeler ışığında açıklığa kavuşturmaya çalıştığı konulardandır [3].

Bazı gaz atomları metal yüzeyine kimyasal bağ yaparak o kadar kolayca ve güçlü tutunurlar ki oluşan bu etkileşmeler deneysel çalışma sırasında ciddi problem oluştururlar. Yüzey kirliliğine neden olan alışılmış kaynaklardan birisi oksijen gibi atmosferde bulunan ve oda sıcaklığında bile yüzeye tutunabilen gazlardır. Metal veya yarıiletkenin yapısına göre oluşan metal oksitlerin büyük bir çoğunluğunun yüzeyden kopma basınçlarının düşük olması nedeniyle klasik temizleme yöntemleri kullanılamamaktadır [4].

Genel olarak gaz-yüzey tepkimelerinin yoğun bir şekilde araştırılma konusu olma sebeplerinden birisi de heterojen katalitik tepkimelerde metal yüzeyinde oluşan tutunma süreçlerine model oluşturmalarındandır. Eğer katı-gaz arayüzeylerinde yüzey ile bu yüzeye tutunan gaz atomları veya molekülleri arasında kuvvetli çekici potansiyel oluşturanlardan yüzeyde kalma zamanı 10^{-2} s'den fazla ise (adsorpsiyon ısı $\Delta H > 15$ kcal/mol) bu türlerin yüzeyde oluşturduğu, kuvvetli etkileşmeler sınıfına giren reaksiyonlara kimyasal adsorpsiyon (chemisorption), zayıf çekici potansiyel oluşturan reaksiyonlara ise fiziksel adsorpsiyon (physisorption) denir [5]. Metal yüzeylerinde oluşan katalitik tepkimeler ya fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon şeklinde oluşmaktadır. Ancak tepkimeler tüm katı yüzeyinde kataliz edilemez. Sadece yüzey üzerinde aktif noktalarda gerçekleşir. Bu aktif noktalardan bazıları dikkate alınarak bir adatomun yüzeye tutunma reaksiyonunun karakteristiğinin belirlenmesi için yüzeye belirli hızlarda gönderilen molekülün adatomla çarpışma reaksiyonu sonucu kopma olasılıklarının incelenmesi de araştırmaların hedefleri arasındadır [6-14].

Gaz fazındaki türler ile adatom arasındaki etkileşme genel anlamda türlerin aktifliğini belirlemek açısından önemlidir. Yüzeydeki aktifliğin belirlenmesinde atomlar arası kuvvetler rol oynar. Bir gaz atomu-adatom-yüzey sistemi bir çok yönden gaz fazında gerçekleşen $A+BC$ atom-molekül çarpışma reaksiyonu ile benzer özellikler gösterir. İki reaksiyon türü arasındaki en önemli fark C'nin birçok atom içeren katı bir yüzey olmasıdır. Gaz atomu-adatom ve adatom-yüzey arasındaki enerji transferinin incelenmesi de gaz-yüzey reaksiyonlarının ilerlemesinde etkili olan ve incelenmesi gereken kavramlardan birisidir. Çünkü adatom titreşimleri küçük enerji birikimleri ile değişirken gaz atom veya molekülü ile adatom-yüzey kompleksi arasında bölüşülür. Reaksiyon sonucunda adatomun kopması mümkündür [15].

Mikroskobik boyutta gaz-yüzey etkileşmesinin teorik olarak incelenmesi konusunda yapılan çalışmalar her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. Bu çalışmalar arasında yüzeye tutunmuş adatomun (adatom) yüzeyden kopması veya yeni bağlar

oluşturması reaksiyonları gaz-yüzey etkileşmelerinde araştırılan temel anahtar tepkime basamaklarıdır [16-18].

Gaz-yüzey etkileşmeleri konusunda gerek teorik [2,6-11,13,19-21] ve gerekse deneysel [18,20,22] olarak yapılmış çalışmaların önemli bir bölümünün ve birçok kimyasal yüzey reaksiyonunun incelenme amacı, yüzeyin yapısal, termodinamik ve elektriksel özelliklerini belirlemektir. Bu temel özellikler katı bir yüzeye tutunmuş gaz atomlarının veya moleküllerinin yüzey ile yaptığı kimyasal bağın doğası konusunda bilgi verir. Gaz atomları veya moleküllerinin yüzey ile adsorpsiyon yoluyla reaksiyona girdiğinin anlaşılmasından bu yana adsorbe olunan yüzeyin katmanlarında olan olayların araştırılması da yüzey reaksiyonlarının daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuştur. Tek atomların farklı kristal düzlemlerinde etkileşme enerjisinin (bağlanma enerjisi) ölçülmesi metalin özellikleri hakkında da temel bilgiler verir. Adatomu farklı yüzeylerin aynı düzlemlerinde incelemek yerine, aynı metalin farklı düzlemlerinden kopma reaksiyonunun incelenmesi, bu yapıların birbirine daha yakın bulk fonksiyonlarına sahip olması bakımından daha avantajlıdır. Çünkü benzer elektron-band yapısına sahip farklı metallerin aynı yüzeylerinin fiziksel özellikleri, aynı metalin farklı yönelimlerindeki fiziksel özelliklerinden çok daha farklı olabilir. Bu nedenle bu çalışmada deneysel olarak en çok veriye sahip olduğu bilinen Tungsten metalinin farklı iki yüzeyi kullanılmıştır[22].

Gaz -yüzey etkileşmelerinde yeni bağların oluşması veya mevcut bağın kopması, etkileşmenin inceleme gerektiren temel basamaklarını oluşturur. Arayüzeylerde oluşan reaksiyonların doğasının kolayca anlaşılması için atom veya molekül ile yüzeyin etkileşmeden önce [6], etkileşme sırasında ve sonrasında dinamik davranışının [7] incelenmesi, yüzey reaksiyonlarının ilerleme mekanizması hakkında bilgi edinilmesi bakımından önemli rol oynar. Metal yüzeyinde çarpışma sonucu atomlarına ayrılarak yüzeye tutunmuş parçacıkların yüzey ile kimyasal tepkimelerinde enerji ilişkilerini ve titreşimlerini doğrudan doğruya ölçmek ve saçılmış ya da tutunduktan sonra kopmuş atom veya moleküllerin iç enerji dağılımlarının araştırılması mümkün hale gelmiştir [19]. Örneğin atomlarına ayrılarak metal yüzeyinde adsorbe olmuş hidrojen reaksiyonu, mekanizmasının diğer

adsorbe olan türlere göre daha basit olması nedeni ile yapılmış teorik çalışmalarda özellikle dikkat çekmektedir [2].

Teknolojinin hızla ilerlemesi bilimsel çalışmaların daha elverişli koşullarda yapılmasını sağlamıştır. Bugünkü bilim dünyasında bilgisayar deneyleri çok önemli bir rol oynar. Yüksek hızlı bilgisayarların gelişimi ile birlikte teori ve deney arasında “bilgisayar deneyi“ kavramı yerleşmiştir. Bilgisayar deneyinde model teorik çalışma sonucu oluşturulur ve hesaplama bu algoritmayı takip eden bilgisayarlar tarafından yapılır. Bu yolla gerçek deneylerin daha iyi anlaşılması ile karmaşık sistemlere girilebilir ve daha gerçekçi sistemler incelenebilir. Bu nedenle simülasyon, modellere “hayat verir”, yeni kritik araştırma alanları açar [12]. Bilgisayar simülasyonu kullanılarak tam çözümü yapılamayan bazı problemler uygun yaklaşımların birleşimi ile çözümlendiğinde çoğu zaman deneysel verilere çok yaklaşır; öyleki bazen deney ile kıyaslanabilecek sonuçlara ulaşıldığında simülasyon, deneyleri sadece mikroskobik düzeyde anlatan ve açıklayan bir yöntem olmaktan çıkar ve aynı zamanda deneysel olarak ulaşılamayan bölgeleri de incelemeye veya çok yüksek basınç altında yapılabilen pahalı deneylerin olası sonuçlarını öğrenmeye olanak verir. Bazan deney sonuçları tepkime sürecini tam olarak açığa kavuşturarak bir teori oluşturmaya yetmeyebilir. İşte tam bu noktada bir model oluşturarak bir kimyasal tepkimenin başından sonuna kadar incelenmesi, tepkime mekanizmasının anlaşılmasını kolaylaştırmaktadır. Deneysel verileri tamamen teorik veya yarıampirik hesaplama sonuçları ile karşılaştırmak hem deney sonuçlarının güvenilirliğine ek bir destek sağlar hem de hakkında deneysel veri elde edilmemiş bir tepkime için tahminde bulunabilme imkanı verebilir. Klasik Yolak (Trajectory) Metodu bu amaçla model oluşturmak için yapılan çalışmalarda kullanılan metotlardan birisidir.

Yolak yöntemi, incelenen sistem için klasik Hamilton denkleminin integrasyonuna dayanmaktadır. Bunun için sistemin ilk şartlarının ve potansiyel yüzeyinin önceden bilinmesi gerekir. Verilen her bir başlangıç şartları kümesine sistemin faz uzayında bir eğri (Trajectory, Yolak) karşılık gelir; herbir yolak verilen ilk şartlara karşılık olan tepkime sürecini temsil eder. Genel olarak, hesaplanan “binlerce” yolak kullanılarak tepkimenin deneyle bulunabilen hız sabitleri, değişik kanallardan bozunma

ihtimaliyetleri, çeşitli modlardaki (titreşim, dönme, öteleme) enerji dağılımları gibi özellikleri hesaplanabilmektedir [23-30].

Bu çalışmada seçilen O_2 ve N_2 molekülleri ile $H(ads)/W(100)$ ve $H(ads)/W(110)$ çarpışma sistemi adatomun yüzeyden kopma olasılıkları etkileşme enerjisi, komşu sayısı ve çarpışma enerjisine bağlı olarak Klasik Yolak (Trajectory) Metodu ile incelendi. Sistemdeki molekül atomları (O-O ve N-N) arasındaki, molekül-adatom ve adatom-yüzey arasındaki etkileşmelerin tamamı Morse tipi potansiyel fonksiyonu Shin tarafından [19] kullanılmıştır. Tungsten yüzeyinin düşük endeksli ağır ve hareketsiz atomlardan oluştuğu ve adatom-yüzey ve molekül bağının temel halde bulunduğu kabul edilmiştir. Adatomun $W(100)$ ve $W(110)$ yüzeylerinde kataliz edilebildiği tepe (top) konumundaki reaksiyonu incelendi. Hidrojenin molekül halinde en çok tutunduğu aktif bölge olarak tepe konumu deneysel olarak test edilmiş olduğundan hesaplamaların merkez atomu (tepe konumu) etrafında yoğunlaştırılması tercih edildi [21]. Hesaplamalarda hareket denklemlerinin integrasyonu için Tahmin Et-Düzeltilen (Predictor-Corrector) algoritması [31], başlangıç şartlarının [32] rasgele seçimi için ise Monte Carlo [33,34] örnekleme yöntemi kullanıldı. Problemi çözmeye yönelik olarak Fortran77 programlama dilinde geliştirilen bir bilgisayar program kodu kullanıldı.

Çalışmamızda ilk bölümde araştırmanın gerekliliği üzerinde duruldu. İkinci bölümde araştırmanın amacı, kuramsal temelleri ve problemin çözümünde izlenen yol hakkında bilgi verildi. Üçüncü bölümde öteleme enerjileri 0,1-2,0 eV. aralığında değişen O_2 ve N_2 molekülleri, $H(ads)/W(100)$ ve $H(ads)/W(110)$ yüzey sistemleri için adatomun kopma olasılıkları, kopma reaksiyonunun karakteristik olduğu belirlenen enerji aralığı için elde edildi. Sonuç bölümünde de geliştirilen modelin uygulandığı H adatomunun moleküller ile etkileşmesinden elde edilen sonuçlar değerlendirildi.

2. TEORİ

2.1. Adatom-Yüzey Dinamiği

Yüzeylerin fizik ve kimyasının incelenmesinde, yüzey ile bağ yapabilen atom ve moleküller popüler model sistemleri oluşturdukları görülmektedir[9,35,36]. Bu çalışmada incelenen sistemde gaz fazındaki diatomik moleküller, yüzeyde oluşan adsorpsiyon reaksiyonu (ads) sonucu metal yüzeyine tutunmuş atom (adatom)-metal atomlarından oluşan çarpışma sistemine örnek teşkil eden $O_2(\text{gaz})/H(\text{ads})/W$ ve $N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})/W$ sistemleri gözönüne alındı. Bu çalışmada yüzey ile bağ yapmakta aktif olduğu bilinen hidrojen atomunun metal yüzeyinden kopma reaksiyonunun incelenmesi, bir adatomun etkileştiği yüzey kimyasının incelenmesinde bu çalışmada kullanılan modelin pratikliğini göstermesi bakımından da önemlidir.

Yüzeylerde oluşan tepkimelerde, iki atomlu molekül (gaz) / H (yüzeye tutunmuş) çarpışmasının incelenmesi hem temel tepkime basamaklarını bulundurması hem de yüzey tepkimelerinde kullanılan genel kavramların geliştirilmesi bakımından örnek bir model oluşturmaktadır. Yüzeye gelen iki atomlu molekül ile tutunmuş atom arasındaki kuvvetli bir etkileşme olduğu zaman aralarında etkin bir enerji akışı olur ve tutunmuş atom-yüzey koordinatında enerji birikerek tutunmuş atomu yüzeyden koparabilir. Böyle bir etkileşme modelinde çarpışmada aktive edilmiş başka atom-yüzey sistemlerinde olduğu gibi, tutunmuş atomun bağının kopması veya yeni bağ oluşturması durumunda bu olayların meydana gelme olasılıklarının çarpışma enerjisine de bağlı olduğunun vurgulanması gerekir.

Genel anlamda, yüzeyde meydana gelen tepkimelerin dinamiğinde, tepkimeyi temsil eden atom/molekül hareketlerinin derinlemesine incelenmesini gerektirir. Örneğin, $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$ reaksiyonu bir metal arayüzeyinde olduğu zaman reaksiyon ilk olarak H_2 molekülünün parçalanarak atomlarına ayrılması, her bir H atomunun tekrar kopmak üzere metal yüzeyine tutunması (dissociative chemisorption), oluşan H-yüzey sistemi tarafından O_2 'nin yakalanması (trapping), HO_2 -yüzey kompleksinin

veya radikalinin oluşumu ve HO₂ radikalinin yüzeyden kopması şeklinde ilerler. Eğer adatom-yüzey bağının kopmasında etkili olan bu enerji HO₂ 'nin iç enerjisinin artmasına neden olursa adatom bağının kopmasından sonraki aşamada gaz-metal arayüzünde yüzey reaksiyonu sonucu OH (peroksil) radikali oluşabilir [38]

Adatom ile doğrudan etkileşen molekül (veya atom) arasındaki etkileşme problemi gaz-yüzey arakesitinde oluşan reaksiyonlarla ilgilenen diğer alanlar için de ortak kavramların oluşturulması bakımından çok önemlidir[35]. Metal yüzeyindeki safsızlık (impurity) adatomlarının [8] varlığına son derece hassas olduğu bilinen termal birikim katsayılarının (thermal accomodation coefficient) ölçümü diğer araştırma alanlarını ilgilendiren bir örnek olarak verilebilir. Bu durumda gaz-yüzey etkileşmelerinin hem gaz-safsızlık hem de gaz-yüzey atomu reaksiyonlarının bileşiminden oluştuğu söylenebilir. Rettner, Schweizer ve Mullins [18] tarafından yapılan çalışmada hidrojen ile doyurulmuş W(100) yüzeyindeki Argon atomlarının kopma (desorption) ve tutunma (trapping) dinamiği incelendi. Sonuçlar direkt-inelastik ve yakalanma-kopma dinamiği açısından değerlendirildiğinde hidrojen kaplanmış W(100) yüzeyinde Argon atomunun hidrojen etkileşmesinin tek hidrojen etkileşmesinden elde edilen verilere göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ama bu araştırma sonucunda bağ düzenlenmesi ile gerçekleşen tutunma (trapping) ve kopma (desorption) süreçlerinin mekanizması anlaşılamamıştır.

Kimyasal olarak aktif atomların veya moleküllerin yüzey etkileşmesinin modellenmesine yönelik olarak yapılan çalışmaların yüzey fiziği ve kimyası alanındaki çalışmaların güncel konularından olduğu görülür [9]. İki atomlu moleküller ile metal yüzeyine tutunmuş adatom ile oluşturulmuş bir sistem (Molekül (gaz) / H (ads) /W) yüzey ile etkileşmeye giren aktif türler içerir. W yüzeyinde adatom-molekül çarpışma reaksiyonunun model olarak kullanıldığı bu çalışmada incelenen sistem uygulamadaki pratikliği bakımından yüzey kimyası çalışmalarında da önemlidir. Ayrıca bu sistemdeki ve çarpışma-uyarılmış sistemdeki gibi bağ kopmasının, bağ oluşmasının veya diğer özelliklerin çarpışma enerjisine bağlılığını iyi tarif etmek her zaman için önemlidir. Bir etkileşme modeli geliştirilirken bir adatom-yüzey potansiyel enerji fonksiyonunu sadece adatom-yüzey atomu veya ilk

komşuluk atomları ile sınırlamak yerine daha fazla komşuluk etkileşmesinin dikkate alındığı bir çalışma daha iyi sonuçlar verebilir. Gaz-yüzey etkileşmesi incelenirken adatom-metal atomu ikili etkileşmelerinin sayısının adatomun kopma olasılığına etkisi, adatom kopma olasılığının molekül-adatom (molekül-H(ads)) etkileşme enerjisine bağlılığı, adatomun kopma dinamiği ve H-molekül kompleksinin oluşumu ve molekül/H(ads) etkileşmesi incelenmesi gerekli konulardan bazılarını oluşturur [9]. Bu tür incelemeleri yapabilmek için çarpışma sisteminin klasik-dinamik sınırları dahilinde hareket denklemlerini çözmek için nümerik yöntemler kullanılır. Bu çalışmada kullanılan sistemin incelenmesi amacıyla hazırlanan bilgisayar program kodu tahmin et-düzeltil (predictor-corrector) algoritması kullanılarak oluşturulmuştur.

Adatom-yüzey bağının kopması ve adatom-iki atomlu molekül bağının oluşması reaksiyonunun gözlenebilmesi için reaksiyonun pikosaniyenin altındaki zaman ölçeğinde (ps) mertebesinde analizini gerektirir. Bu çalışmada Tungsten(W) metaline tutunmuş H atomu ile dönme enerjisine sahip O₂ ve N₂ molekülleri ile çarpışması ele alındı. Çarpışan moleküllerin ve W yüzeyinin özelliklerine göre sistemin incelenmesi yapıldı. Hem adatom hem de adatoma çarpan iki atomlu moleküllerin başlangıçta temel halde bulunduğu düşünüldü.

2.2. Deney Teori Simülasyon İlişkisi ve Klasik Yolak (Trajectory) Metodu

Gaz-yüzey reaksiyonlarını incelemekte kırk yıl kadar önce kullanılan kinetik [39-41], yani reaksiyona girenlerin sıcaklığı, basıncı ve birbirlerine göre konsantrasyonu gibi dış şartlardaki değişikliklerin reaksiyonun gerçekleşmesi olasılığına etkisi konusunda yapılan çalışmalara dayanırken daha sonraları yüzey ile reaksiyona giren aktif türlerin kinetik davranışları ilgi odağı olmuştur. Neden bazı moleküllerin bazı yüzeyler tarafından tutulduğu ve neden bazı yüzeyler ile hiç etkileşmeyen moleküllerin olduğu hep merak konusu olmuştur [42,43]. Teorik ve deneysel alandaki ilerlemeler gaz-yüzey etkileşmesine temel teşkil eden reaksiyonların karakteristik atomik/moleküler hareketler yönünden daha mikroskobik anlamda bakmayı mümkün kılmıştır. Bir deneyi modellemek üzere hem deneysel hem de teorik değerlerden seçilebilen parametreler dinamik hesaplamalarda kullanılabilir.

Deneysel ve teorik çalışmaların ulaşamadıkları alanlara bu yolla erişmek mümkün olabilir. Böylece dinamik hesaplama sonuçları incelenen sisteme uygun şartlara sahip deney sonuçları ile karşılaştırılabilir ve sistemin önemli ayrıntıların ulaşmak mümkün olabilir.

İstatistik mekanikte bazı problemler tam olarak çözülebilirler. Diğer bir deyişle, sistemin mikroskopik özellikleri kullanılarak, makroskobik özelliklerine kolaylıkla ulaşılabilir. Ancak tam çözüm bulunamayan sistemler bazı yaklaşımlarda bulunarak analiz edilirler. Bilgisayar simülasyonları, istatistik mekanikte çözülmesi zor olan, ya da yaklaşım metodları ile çözülebilen problemlerin doğruluğunun kanıtlanmasında, yani teorik ve gerçek deney sonuçlarının test edilmesinde önemli rol oynarlar. Uygun model seçilmişse, simülasyon ile deney birlikte dikkate alındığında belirlenen önemli ipuçları sonuçların daha doğru yorumlanmasını sağlar. Klasik Yolak (Trajectory) Metodu [44-46], simülasyon çalışmalarında sistemin etkileşmesini modelleyen ve tepkime sürecinin tamamı hakkında bilgi veren yöntemlerden birisidir. Bu yöntem diğer benzer yöntemlerde olduğu gibi sistemin Newton veya Hamilton hareket denklemlerinin çözümlenmesine dayanır. Bunun için sistemin ilk şartlarının ve potansiyel yüzeyinin önceden bilinmesi gerekir. Verilen her bir ilk şartlar kümesine sistemin faz uzayında bir eğri (trajectory, yolak) karşılık gelir. Her bir yolak verilerin ilk şartlarına bağlı olan bir tepkime sürecini temsil eder. Söz konusu denklemlerdeki etkileşme potansiyelleri analitik veya nümerik alınabilir. Ancak, mümkün olduğu hallerde analitik potansiyel yüzeyi kullanılması hesaplamaları hızlandırmak ve nümerik hassasiyeti arttırmak bakımından daha avantajlıdır. Modelin tepkimenin deneysel özellikleri ile karşılaştırılabilir nitelikte sonuçlar verebilmesi için ilk şartların mümkün olduğu kadar çok sayıda seçilmesi (çok sayıda yolak hesaplanması) gereklidir. İlk şartların rasgele seçimi için kullanılacak yöntemler arasında Monte Carlo örnekleme yöntemi, Hareket denklemlerinin integrasyonu için bir adımlı (örneğin Runge-Kutta), çok adımlı Adams-Moulton, Tahmin et-Düzeltil (Predictor-corrector) algoritması kullanılabilir [31,34].

Hareket denklemlerinin integrasyonu için Klasik Yolak (Trajectory) Metodu (KYM), gaz fazındaki kimyasal reaksiyonlar hakkında detaylı bilgi almak istendiğinde ilk

akla gelen yöntemlerden birisidir. Gaz-yüzey etkileşmelerinde bu yöntemin kullanılması saçılma ve yüzeye tutunma reaksiyonunu incelemede kolaylık sağlar. Deneysel sonuçları güvenilirliği yüksek oranda test etme olanağı sağlar. Bunun yanısıra deneyi yapılamayan reaksiyon verileri bu yöntemle kolayca tahmin edilebilir. Klasik Yolak (Trajectory) Metodu uygulanması, sistemin başlangıç şartlarının belirlenmesi, hareket denklemlerinin çözümü ve faz uzayında sistemin yörüngesinin elde edilmesi aşamalarından oluşur. Bu yörünge sayesinde sistemin hareket ve yapısal özellikleri elde edilir.

Kısaca KYM, Newton veya Hamilton hareket denklemlerinin çözümü ile N-parçacıklı sistemin yörüngesini hesaplamaktır. Hareket denklemleri kullanılarak

$$f_i(t) = m \ddot{r}_i = - \frac{dU(r)}{dr_i} \quad (2.1)$$

parçacıkların pozisyonları elde edilir.

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t \quad (2.2)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{f_i(t)}{m_i} \Delta t \quad (2.3)$$

Burada f_i , kütlesi m_i olan parçacık üzerine etki eden kuvvettir.

Bu tip sistemlerin klasik çözümlerinde hareket denklemlerinden yararlanılmaktadır. Çalışmalardan iyi sonuç alabilmek için uygun hareket denkleminin seçimi çok önemlidir [48]. Bu çalışmada sistemin sabit toplam enerji ve hacimde tutulduğu mikrokantonik topluluk için uygulanan Newton hareket denklemleri kullanıldı.

KYM ile moleküler bir sistemde oluşan tepkimenin incelenebilmesi için sistemin potansiyel enerji yüzeyinin önceden bilinmesi gerekir. Potansiyel enerji yüzeyinin elde edilmesinde kullanılan metodlardan birisi de *ab initio* kuantum mekanik

hesaplama yöntemleri ile elde edilen nümerik potansiyel enerji yüzeyi kullanılmasıdır. Ancak sistemdeki atom sayısı arttıkça *ab initio* yöntemlerin kullanılma pratikliği, hem elde edilen potansiyel yüzeylerin hassasiyetinin azalması hem de harcanan bilgisayar zamanının çok fazla artması nedeni ile, ortadan kalkmaktadır. *Ab initio* yöntemlerindeki bu problemlerden dolayı *böyle* yöntemler yerine ampirik veya yarı ampirik kuantum mekanik hesaplama yöntemleri ile elde edilen nümerik veya analitik potansiyel enerji yüzeylerinin kullanılması zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Yapılan çalışmalarda KYM'nin başlangıç şartlarının belirlenmesine çok hassas olduğu ve uygun potansiyel enerji yüzeyinin seçiminin çok önemli olduğu görülebilir.

2.3. Tahmin Et Düzelt (Predictor-Corrector) Algoritması

Bilgisayar simülasyonu, diferansiyel ve integral denklemlerinin sayısal yöntemlerle çözülmesine dayanır. İncelenen sistem hakkında KYM ile bilgi edinebilmek için hareket denklemlerinin sayısal hesaplamalarının yapılması şarttır. Hesaplanacak olan zamana bağlı integralin zaman aralığı, sistemin faz uzayında tepkime başlangıç anından ürün oluşum noktasına kadar sürer. Hareket denklemlerinin çözümü için kullanılan Predictor-Corrector metodu üç aşamadan oluşmaktadır: tahmin, hesaplama ve düzeltme. Herhangi bir t anında parçacığın konumu $x(t)$ ve hızı $v(t)$ verildiğinde belirli bir $t+dt$ zamanında konum ve hız bilgilerini elde etmek için;

- a) Konum $x(t+dt)$ ve hız $v(t+dt)$ değerleri tahmin edilir,
- b) Tahmin edilen değerlerden kuvvetin ve ivmenin hesaplanması yapılır,
- c) Yeni ivme kullanılarak tahmin edilen konum ve hız düzeltilir.

Bu işlemler istenilen enerji değerlerine ulaşana kadar tekrar edilir. Predictor-Corrector Algoritması ilk olarak Rahman tarafından [49] moleküler dinamikte kullanıldı. Daha sonra Gear [32] tarafından geliştirildi. Sonlu fark yaklaşımı, adi diferansiyel denklemlerin çözümünde standart bir yöntemdir. Bu yöntemde dr ve dt gibi diferansiyel terimler Δr ve Δt gibi sonlu terimler olarak ele alınır. Belli bir $r(t_0)$

başlangıç konumundan, Δt zaman sonraki tahmini konumun $r(t_0+\Delta t)$ olduğu kabul edilir. Bir sonraki zaman adımında ise $r(t_0+2\Delta t)$ konumuna ulaşılır. Elde edilen denklemlerin adım adım çözümü ile $r(t)$ yolu bulunur. Sürekli bir hareket yörüngesi için $t+\Delta t$ anında konum ve hız gibi dinamik büyüklüklerin tahmini değerleri, Taylor zaman serilerinin çözümleri ile hesaplanır. Hareket denklemlerini çözmek için KYM simülasyonlarında çoğunlukla Verlet ve Tahmin Et Düzelt (predictor-corrector) algoritmaları kullanılmaktadır. İyi bir algoritmada; a) Δt zaman adımlarının kullanılabilmesine, b) enerji ve momentumun korunumu kanunlarının sağlanmasına, c) basit ve programlama için kolay olmasına, d) az hafıza gerektirmesine ve hızlı olmasına özen gösterilir.

Bu çalışmada kullanılan KYM adımlarının genel şeması tahmin et düzelt algoritmasına dayanmaktadır. Sürekli durumdaki klasik yörünge için Δt zaman sonra konum (r) ve hız (v) değerleri t zamanı civarında Taylor açılımı ile elde edilir [50].

$$r^p(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (2.4)$$

$$v^p(t + \Delta t) = v(t) + \frac{dv(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 v(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 v(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (2.5)$$

$$a^p(t + \Delta t) = a(t) + \frac{da(t)}{dt} \Delta t + \dots \quad (2.6)$$

$$b^p(t + \Delta t) = b(t) + \dots \quad (2.7)$$

Eşitliklerdeki p üst indisleri hesaplanan niceliğin düzeltilecek olan tahmini değer olduğunu göstermektedir. Son iki ifade de a ivmeyi ve b ise r 'nin zamana bağlı üçüncü türevini göstermektedir. Tahmin et düzelt algoritması klasik dinamik çalışmalarda en çok kullanılan algoritmadır. Taylor zaman serisinin beşinci mertebeden çözümlerini içermektedir. Hareket denklemlerinin çözümü ile belli bir enerjiye karşılık gelen yörünge üzerinde istenilen sayıda değişik noktada konum ve momentum değerleri elde edilir. Bu bilgilerin kullanımı ile de çeşitli fiziksel nicelikler incelenir.

KYM izole edilmiş sistemlerde (çevresi ile enerji ve kütle transferi olmayan) parçacıklar Newton yasasına uygun hareket eder. Yörüngesi zamana bağlı konum vektörleri $r_i(t)$ ile belirlenir. Kendi yörüngesinde hareket eden parçacıkların momentumları diğer parçacıklarla olan etkileşimlerden dolayı sabit kalmaz ve zamanla değişir. Bu nedenle zamana bağlı momentum vektörleri ($p_i(t)$) elde edilir. Hiper uzayda, N parçacıklı bir sistemin $6N$ boyutta çizilen konum ve momentumlarının oluşturmuş olduğu uzaya faz uzayı denir. Faz uzayı iki kısımdan oluşur. Bunlar $3N$ boyutlu konum uzayı ile $3N$ boyutlu momentum uzayıdır. Bu iki uzayın vektör bileşenleri konum için $r_i(t)$, momentum için $p_i(t)$ dir. N-parçacıklı sistemin konum ve momentumları faz uzayında bir nokta ile temsil edilirse, bu nokta zamanla değişeceğinden faz uzayındaki yörüngesi belirlenir. Elde edilen bu yörünge Newton hareket denklemleri ile çözümlenerek sayısal olarak elde edilirler.

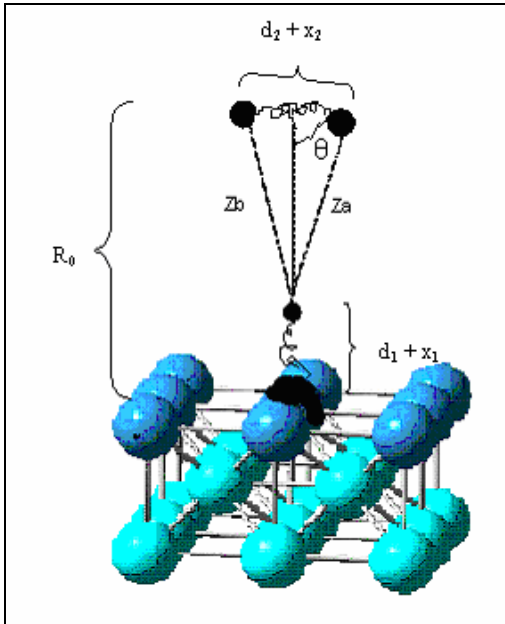
2.4. Etkileşme Modeli ve Potansiyel Enerji Fonksiyonu

Yüzeğe tutunmuş atom içeren sistemlerin anlaşılmasında adatom-yüzey gerilmesi ve gönderilen molekül ile adatom arasındaki dinamik davranışların bilinmesi büyük önem taşır. Bu çalışmada adatomun bağ yaptığı yüzey olarak seçilen Tungsten (W) metali bcc yapıdadır. Hidrojen (adatom)-metal yüzey atomu sisteminin iki sebepten dolayı gaz-yüzey çarpışma tepkimesini modellemek üzere seçilmiş ideal bir örnek olduğu düşünülebilir. Birincisi, aktive edilmiş adatomun kopması ile ilgili teorik ve deneysel çalışmalarda yüzey atomlarının hareketinin gaz-yüzey etkileşmesinde baskın (dominant) etkili olmadığı bilindiğinden yüzey sıcaklığının kontrol edilebilir ve kolaylıkla modellenenebilir olmasıdır. İkinci sebep ise, hidrojen atomunun yüzeyden kopma tepkimesinin modellenmesinde en temel adyabatik potansiyel enerji yüzeylerinin, yani Born-Oppenheimer yaklaşımı uygulanarak elde edilen potansiyel enerji yüzeyi (PES) kullanılabilmesini mümkün kılmasıdır. [1,51-56]. Bu sebeple adatom-yüzey etkileşmesinin modellenmesinde kristal yapıdaki ağır metal atomlarını birarada tutan bağların çok kuvvetli olduğu ve yüzeydeki türler birbirleri ile etkileşirken kendisi değişmeden kalan bir yüzey olduğu kabul edilmiştir.

Bu çalışmada potansiyel enerji fonksiyonu olarak sistemi modellemeye uygun olduğu düşünülen Morse benzeri potansiyel enerji yüzeyi kullanılmıştır. Daha önce Shin [19] tarafından yapılan, O_2 (gaz) / H (ads) / W(100) sisteminin Adams Moulton nümerik algoritması kullanarak incelendiği çalışmanın sonuçları, Tahminet-Düzeltilmiş algoritması kullanılarak test edildi. W(100) ve W(110) yüzeyine aktif tepe (top) noktasından tutunmuş H atomu ile N_2 ve O_2 molekülünün çarpışma reaksiyonu için incelenen sistemi tanımlayan potansiyel enerji fonksiyonu [19]:

$$U(R, x_1, x_2, \theta) = \beta D_1 \left[\sum_{i=1}^{\infty} n_i e^{-2(L_i - L_i^0 + l_i)/b_1} - 2 \times \sum_{i=1}^{\infty} n_i e^{-(L_i - L_i^0 + l_i)/b_1} \right] + D_1 + D_2 \left(1 - e^{-x_2/b_2} \right)^2 + D_a \left[e^{(z_{a0} - z_a)/a} - 2e^{(z_{a0} - z_a)/2a} \right] + D_b \left[e^{(z_{b0} - z_b)/a} - 2e^{(z_{b0} - z_b)/2a} \right] \quad (2.8)$$

şeklinindedir. Potansiyel enerji fonksiyonunda ilk terim atom-yüzey etkileşmesini, ikinci terim molekül içi etkileşmeyi ve son terim ise atom-molekül etkileşmesini tanımlar.



Şekil 2.1. W(100) yüzeyinde atom-molekül çarpışma sistemi.

Şekil 2.1’de dört birim hücreden oluşan W(100) yüzeyi görülmektedir. Burada sistemin dinamikliğini sağlayan, H atomu ile merkez W atomu arasındaki uzaklık $(d_1 + x_1)$ ’dir. Burada x_1 , H atomunun denge mesafesinden uzaklaşma miktarıdır. İkinci alt yüzeydeki atomlar yüzeyden $(1/2)d_w$ uzaklıkta ve en yakın alt düzlemde bulunurlar. Adatom yüzey atomları ile doğrudan etkileşmeye girerken bu etkileşmenin alt düzlemlerdeki yansımalarının da dikkate alınması sonuçları olumlu yönde etkileyebilir. Adsorpsiyon potansiyelinin fonksiyon formu adatom-metal atomu için x_1 ’e bağlı olarak tanımlanabilir. Adatom ile örgünün merkez atomu arasındaki uzaklık L_1 olmak üzere adatom ile diğer atomlar arası uzaklıklar şöyle tanımlanmıştır:

$$L_1 = d_1 + x_1 \quad (2.9)$$

$$L_2 = \left[(d_1 + x_1)^2 + d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

$$L_3 = \left[\left(d_1 + x_1 + \frac{1}{2}d_w \right)^2 + \frac{1}{2}d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

$$L_4 = \left[(d_1 + x_1)^2 + 2d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

$$L_5 = d_1 + x_1 + d_w \quad (2.13)$$

$$L_6 = \left[(d_1 + x_1 + d_w)^2 + d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.14)$$

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi L_2 , L_3 , L_4 ve L_6 uzaklığında dörder tane atom varken L_5 uzaklığında sadece bir atom bulunur ($n_1 = n_5 = 1$ ve $n_2 = n_3 = n_4 = n_6 = 4$) ve kristal örgüde etkileşmeye 18 tane atom girmektedir. Tanımlanan bu uzaklıkların denge noktasından yerdeğiştirme miktarı olan $L_i - L_i^0$, $x_1 = 0$ olduğu zaman birbirine

eşittir. Adatom denge mesafesindeyken adatom ile diğer komşu atomlar arası l_i uzaklık farkları, adatomla merkez atomu arasındaki mesafe d_1 olmak üzere şöyle tanımlanmıştır:

$$l_2 = [d_1^2 + d_w^2]^{1/2} - d_1$$

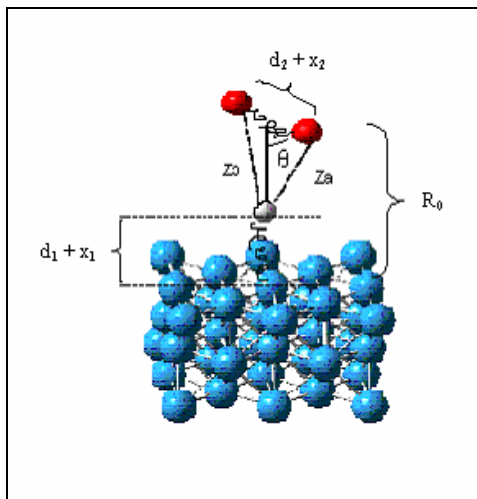
$$l_3 = \left[\left(d_1 + \frac{1}{2}d_w \right)^2 + \frac{1}{2}d_w^2 \right]^{1/2} - d_1$$

$$l_4 = (d_1^2 + 2d_w^2)^{1/2} - d_1$$

...

Görüldüğü gibi adatom ile i . metal atomu arasındaki etkileşme, adatom merkez atomu etkileşmesine göre l_i faktörü kadar zayıf olmaktadır.

O_2 (gaz) / H (ads) / W(110) sisteminde kristal yönelimine bağlı olarak etkileşen atomların koordinat yerleşimleri aşağıda görülmektedir.



Şekil 2.2. W(110) yüzeyinde adatom-molekül çarpışma sistemi.

Şekil 2.2’de görülen adatom, W(110) düzleminde birim hücrenin tepe (top) konumunda adatom-yüzey atomu ikili etkileşme komşulukları şu şekilde tanımlanabilir:

$$L_1 = d_1 + x_1 \quad (2.15)$$

$$L_2 = \left[(d_1 + x_1)^2 + \frac{3}{4}d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

$$L_3 = \left[(d_1 + x_1)^2 + d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

$$L_4 = \left[(d_1 + x_1)^2 + 2d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

$$L_5 = \left[(d_1 + x_1)^2 + 3d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

$$L_6 = \left[\left(d_1 + x_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}d_w \right)^2 + \frac{1}{2}d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.20)$$

$$L_7 = \left[\left(d_1 + x_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}d_w \right)^2 + \frac{3}{2}d_w^2 \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

Sistem W(110) düzleminde modellenirken kristal örgüdeki komşuluklarda ($n_1 = 1, n_2 = 4, n_3 = 2, n_4 = 2, n_5 = 4, n_6 = 2, n_7 = 4$) toplam 19 tane W atomunun etkileşmesi incelenmiştir.

Adatom-W yüzeyi etkileşmesinde yüzeye i. uzaklıkta bulunan herbir atom arasındaki etkileşme Morse tipi ikili etkileşme potansiyeli ile tanımlanabilir:

$$V(x_1) = \beta D_1 \left[\sum_{i=1}^{\infty} n_i e^{-2(L_i - L_i^0 + l_i)/b_1} - 2 \times \sum_{i=1}^{\infty} n_i e^{-(L_i - L_i^0 + l_i)/b_1} \right] + D_1 \quad (2.22)$$

Burada b_1 Morse Potansiyeli erişim parametresi, D_1 adatomun yüzeye bağlanma enerjisi, n_i adatomdan L_i uzaklığında bulunan metal atomlarının sayısı ve normalizasyon faktörü $\beta = \left[2 \sum n_i e^{-l_i/b_1} - \sum n_i e^{-L_i/b_1} \right]^{-1}$ 'dir. β , $V(x_1)$ potansiyeli sıfır olduğunda, yani adatom-metal atomu etkileşmesinde toplam altındaki ifadenin $-D_1$ değerini alarak potansiyel fonksiyonunun sıfıra gitmesinin bir garantisidir. $L_1 = 0$ olduğundan $L_1 - L_1^0$ işleminin sonucu sadece x_1 'e eşittir. Eş. 2.22'de adatom ile adatoma L_i uzaklıktaki metal atomları arasındaki ikili etkileşmelerin toplamıdır. Potansiyelin ikili etkileşmelerin toplamı olarak tanımlanması yüzey problemlerinin yapısına uygun olarak modellenmesinde pratiklik sağlar [9,11,56]. Adatomun kopma olasılığı hesaplanırken, adatom yüzeyde ve yüzeyin alt düzlemlerindeki birçok metal atomuyla etkileştiği için bu tip tüm etkileşmelerin katkısı dikkate alınmalıdır. Topamlar alınırken izlenilen yol, çok cisim etkileşmesi probleminin etkin çözüm yöntemidir ve istenilen sayıda yeterli etkileşmeyi dikkate almaya olanak sağlar. Burada kullanılan parametreler, düşünülen sistemi modellemek için yapılan bu çalışmada çok büyük kolaylıklar sağlayabilir (Bölüm 3.1.2). Doren ve Tully [13] yaptıkları çalışmada, keyfi olarak seçilen sabitlerin kullanıldığı 3-9 ters kuvvet terimlerin toplamından oluşan bir potansiyel kullanmışlardı. İncelenen sistem CO molekülü ile etkileşen gelişigüzel ve düz bir Nikel yüzeyinden oluşmaktaydı. Ni yüzeyi üzerindeki adatom bağlanma ve kopma reaksiyonunun kinetiğinin incelendiği çalışmada, kullanılan potansiyeldeki ters kuvvet teriminin özelliğinin sadece molekül ile yüzey arasındaki bağın çekici özelliğini temsil etmesi ve kütle merkezi ile yüzey düzlemi arasındaki uzaklığa bağlı olmasıydı. Bu çalışmada uygulanan modelde ise adatom ile birçok metal atomunun etkileşmesi mümkündür Örneğin L_1 uzaklığındaki tek atom, L_2 uzaklığındaki dört atom, L_3 uzaklığındaki dört atom vb.) toplam içerisindeki terimler ile temsil edilmiştir. Adatom ile metal atomlarının ikili etkileşmesinin katkıları adatom bağ kopması ve H-O₂ bağının oluşması incelenirken metal atomlarının katkıları hesaba katılmış ve elde edilen sonuçların fiziksel olarak uygunluk sağladığı görülmüştür. Bu etkileşmede sadece en yakın komşu katkısı, yani

H-W tek merkez atomu katkısı dikkate alındığında Eş. 2.22.'deki etkileşmenin ana terimi olan basit Morse potansiyeline dönüşerek $V(x_1) = D_1 \left(1 - e^{-x_1/b_1}\right)^2$ haline gelir. Aynı biçimde $L_j - L_i^0 + l_i$ terimi $L_i - d_1$ terimine eşit olduğu halde tamlığı sağlamak için terimlerin açık formu kullanılmıştır.

Molekül ile adatom arasındaki etkileşmeyi tanımlayan potansiyel terimi Eş. 2.8.'de ifade edildiği biçimde aşağıda açık olarak ifade edilmiştir.

$$V(R, x_H, x_{O_2}, \theta) = D_a \left[e^{(z_{a0} - z_a)/a} - 2e^{(z_{a0} - z_a)/2a} \right] + D_b \left[e^{(z_{b0} - z_b)/a} - 2e^{(z_{b0} - z_b)/2a} \right] \quad (2.23)$$

molekül (gaz) / H (adatom) etkileşmesinde θ açısı dönen molekülün kütle merkezi doğrultusu ile H-merkez atom doğrultusu arasındaki açı olmak üzere adatomla molekül (örneğin $O_2 (\equiv O_a O_b)$) arasındaki uzaklık

$$z_{a,b} = \left\{ [R - (d_1 + x_1)]^2 + \left[\frac{1}{2} (d_2 + x_2) \right]^2 \mp [R - (d_1 + x_2)] (d_2 + x_2) \cos \theta \right\}^{1/2}$$

olur. Molekül eksenine ile H-adatom yönünün paralel olduğu ($\theta = 0$) durumda bu eşitlik $z_{a,b} = [R - (d_1 + x_1)] \mp \left[\frac{1}{2} (d_2 + x_2) \right]$ şekline dönüşür. Etkileşme potansiyeli iki H-molekül atomu toplam terimi ile şöyle temsil edilir:

D ve a moleküller arası potansiyel sabitleridir ve dönerek yüzeye yaklaşan molekül ile adatom arasındaki uzaklık, sistem denge durumunda iken şu şekli alır:

$$z_{a0,b0} = \left[(R - d_1)^2 + \left(\frac{1}{2} d_2 \right)^2 \mp (R - d_1) d_2 \cos \theta \right]^{1/2}$$

$z_{a,b}$ ve $z_{a0,b0}$ Eş. 2.23'te yerine konulduğunda moleküller arası potansiyel fonksiyonunun R , x_1 , x_2 ve θ açısına üstel olarak bağlı uzun terimlerden oluşan karmaşık bir fonksiyon elde edileceği görülebilir. Bu yüzden Eş. 2.23 basitliği sebebiyle kullanılmıştır. Ayrıca bu çalışmada kullanılan potansiyelde adatom-gaz molekülü etkileşmesi potansiyel enerjinin tamamına titreşim ve dönme koordinatları doğal bir biçimde yayılarak tanıtılmıştır. $Z_{a,b}$ uzaklıkları istenilen zaman adımında açıkça belirlenmiştir. Bu çalışma x_1 , x_2 ve θ açısına bağlı etkileşme potansiyelinin tanımlanmasında Doren ve Tully tarafından tanıtılan yöntemin keyfiyetinin getirdiği kısıtlamalardan arındırılmış olması bakımından üstünlük taşır.

2.5. Potansiyel Parametrelerinin Belirlenmesi

2.5.1. Genel eşitlikler

Bu çalışmada hidrojen atomu ile reaksiyonu araştırılacak moleküllerin Morse potansiyeli parametreleri deneysel verilerden de yararlanarak aşağıda ifadeleri verilen bağıntılar kullanılarak hesaplandı. H-W (100) ve W(110) yüzeylerinin bağ enerjisi D_1 ve denge bağ uzunluğu d_1 deneysel değerleri Çizelge 2.1'de mevcuttur. Sistemde incelenen moleküllerin bağlanma enerjileri (D_2):

$$D_{O_2} = D_0^0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_{O_2} \quad (2.24a)$$

$$D_{N_2} = D_0^0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_{N_2} \quad (2.24b)$$

$$D_{H_2} = D_0^0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_{H_2} \quad (2.24c)$$

bağıntısından bulunabilir. Burada $\omega = 2\pi\omega_e$ molekülün açısal titreşim frekansı ve ω_e , molekülün temel titreşim frekansıdır. İki cisim etkileşmesinde indirgenmiş kütle şöyle tanımlanır:

$$\frac{1}{M_{ij}} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \quad (2.25)$$

İki atomlu molekül (örneğin, $O_2 \equiv O_a O_b$ molekülü veya $N_2 \equiv N_a N_b$ molekülü), adatom ve 18 tane W atomu ile etkileşmesinin tanımlandığı sistemin indirgenmiş kütlesi, $\frac{1}{\mu} = \frac{(m_{O_a} + m_{O_b}) \times (m_H + 18m_W)}{m_{O_a} + m_{O_b} + m_H + 18m_W}$ ve $\frac{1}{\mu} = \frac{(m_{O_a} + m_{O_b} + m_H) \times (18m_W)}{m_{O_a} + m_{O_b} + m_H + 18m_W}$

bağıntılarından hesaplanabilir. bu çalışmada tanımlanan sistemin indirgenmiş kütlesi, her iki kabule göre hesaplanan indirgenmiş kütlelerin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Molekülün indirgenmiş kütlesi $\frac{1}{M_{O_2}} = \frac{1}{m_{O_a}} + \frac{1}{m_{O_b}}$ bağıntısından

bulunabilir. N_2 molekülünün yüzeye gönderildiği sistem için de indirgenmiş kütle aynı şekilde hesaplanabilir.

Gaz fazındaki moleküllerin Morse potansiyeli erişim parametresi (b_2)

$$b_{O_2} = \left(\frac{2D_{O_2}}{M_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} / \omega_{O_2} \quad (2.26a)$$

$$b_{N_2} = \left(\frac{2D_{N_2}}{M_{N_2}} \right)^{\frac{1}{2}} / \omega_{N_2} \quad (2.26b)$$

$$b_{H_2} = \left(\frac{2D_{H_2}}{M_{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} / \omega_{H_2} \quad (2.26c)$$

eşitliğinden bulunabilir. Adatom ile yüzey arasındaki etkileşmenin Morse potansiyeli erişim parametresi, yüzey ile etkileşen H atomun gaz fazında, molekül halindeki erişim parametresi b_{H_2} ve adatom ile etkileşen yüzeyin bulk yapısındaki örgü atomlarının erişim parametresinin ortalaması alınarak

$$b_H^{-1} = \frac{1}{2}(b_w^{-1} + b_{H_2}^{-1}) \quad (2.27)$$

bağıntısından hesaplanabilir.

Adatomun titreşim frekansı, adatom-yüzey bağlanma enerjisi Çizelge 2.1.'den ($D_1 = D_H$) deneysel değeri kullanılarak belirlenir. b_H , ikili etkileşme ile tanımlanan adatom-yüzey atomu çiftinin ortalama Morse erişim potansiyel parametresi olmak üzere adatomun titreşim frekansı,

$$\omega_H = \frac{\left(\frac{2D_H}{m_H}\right)^{1/2}}{b_H} \quad (2.28)$$

bağıntısından bulunabilir. Burada m_H adatomun doğrudan kütlesidir.

O_2 (gaz) / H (ads) etkileşmesinin $U(R, x_H, x_{O_2}, \theta)$ potansiyeli kullanıldığında sistemdeki moleküllerin adatom ile etkileşme potansiyel parametreleri a ve D şu şekilde belirlenebilir:

Yüzeğe gönderilen, simetrik yapıdaki $O_2=O_aO_b$ veya $N_2= N_aN_b$ moleküllerinin gaz fazında potansiyel parametreleri $a_{O_2...O_2} = 0,213 \text{ \AA}^0$ ve $D_{O_2...O_2} = 100K$ [57] literatürden belirlenerek H adatomu için a_{H_2} parametresi, hesaplanan $b_{H_2}^{-1} = 1,943 \text{ \AA}^{-1}$ veya $b_{H_2} = 0,515 \text{ \AA}^0$ değerinin yarısı alınarak belirlendi. Sistemin erişim parametresi ise

$$a = \frac{1}{2}(a_{O_2 \dots O_2} + a_{H_2}) \quad (2.29)$$

bağıntısından belirlenebilir. Aynı sistem için D potansiyel derinliği başlangıç değeri

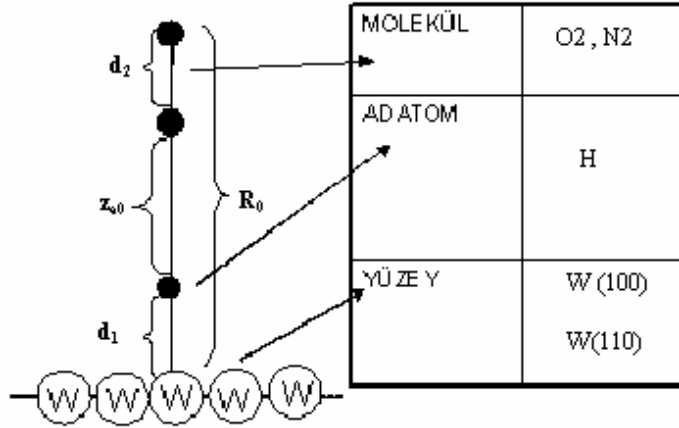
$$D_{AltLimit} = (D_{H_2} D_{O_2 \dots O_2})^{1/2} \quad (2.30)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Burada $D_{O_2 \dots O_2}$ molekül-molekül potansiyel enerjisi ve $a_{O_2 \dots O_2}$ moleküller arası etkileşme mesafesi [57] ve adatom olarak seçilen atomun gaz fazında, molekül halindeki potansiyel enerjisi D_{H_2} 'nin geometrik ortalaması alınarak bulunur. Bu değer aynı zamanda kopma reaksiyonunun araştırıldığı enerji aralığının alt limit enerji değeridir.

Adatomun kopmasından sonra etkileşme artık serbest haldeki tek atom ile yüzeye belli enerji verilerek gönderilen molekül arasında alt limit değerini artık bildiğimiz bir aralıkta gerçekleşecektir. Serbest hale geçen adatom ile yüzeye gelen molekül arasındaki kimyasal reaksiyonun oluşma enerjisi D_{pik} , kopma olasılıklarının tarandığı aralıkta aynı enerjiye karşılık, belirlenen en yüksek olasılık değeridir. Adatom ile yüzeye gönderilen molekülün parçalanması ve yeni bağ oluşturması olasılığı göz önüne alınarak, reaksiyon sonucu oluşan bu atomlardan sadece birisinin adatom ile bağ yapması durumunda adatom-molekül atomu arasındaki çekici etkileşme potansiyel derinliğinin $D_{üstlimit}$ değeri belirlenir. Bağlanma enerjilerine bakılarak etkileşmenin sona erdiği kabul edilen limit enerji değeri belirlenebilir. Önceki örnek hesaplamalarda kullanılan O_2 (gaz) / H (ads) etkileşmesi sonucunda yeni oluşan OH radikalının ω_e, b_{OH} parametrelerinden yararlanarak D_{OH} değeri bulunabilir.

Tanımlamaya çalıştığımız çarpışma sistemi, etkileşme enerjisi $V(R, x_1, x_2, \theta)$, çarpışma reaksiyonu süresince çarpışma öncesi ve çarpışma sonrası reaksiyon basamaklarının detaylı analizi ile reaksiyon ürünlerinin (örneğin HO_2 veya $OH+O$

HN₂ veya NH+H vb.) oluşumunu takip ederek belirleyebilen ve detaylı bilgi edinilebilecek bir yol izleyebilme özelliğine sahiptir.



Şekil 2.3. Reaksiyonun başlama uzaklığı R_0 'ın belirlenmesi.

Reaksiyonun başladığı düşünülen yükseklikten itibaren adatom-molekül atomu arası takip edilen uzaklık z_{a0} ilk değerinin belirlenmesi gerekir. Deneysel verilerinden yararlanarak reaksiyonun yüzeyden ne kadar uzaklıkta başladığını belirleyebiliriz. Denge mesafesi R_0 'ı şu bağıntı ile belirleyebiliriz (Şekil 2.3):

$$R_0 = d_1 + z_{a0} + \frac{1}{2}d_2 \quad (2.31)$$

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi molekülün adatom ile kafa kafaya ($\theta = 0^\circ$) adatom ile reaksiyona girebilen molekül atomlarından birisinin molekül halindeki denge bağ uzunluğu bilirse R_0 denge mesafesi, yani reaksiyonun yüzeyden ne kadar uzakta başladığı belirlenebilir. Örneğin H-adatom ve O₂ moleülü için $z_{a0} = 0,9697 \text{ \AA}$ ve $d_1 = d_H$ ve $d_2 = d_{O_2}$ için $R_0 = 3,24 \text{ \AA}$ olur.

2.5.2. Parametreler

W yüzeyine tutunmuş $d_1 = H$ atomunun yüzey atomları ile ikili etkileşmesini tanımlayan Morse potansiyelinin parametrelerini belirlerken deneysel sonuçlardan yararlanıldı [49]. Hesaplamalarda kullanılan Morse potansiyeli sabitleri belirlendi. Düzlemlere göre H-adatom parametreleri Çizelge 2.1. 'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. H adatomunun parametreleri

H	b_H^0 (Å)	$\omega_H (s^{-1}) \times 10^{14}$	D_H (kcal/mol) [59]	$E_{v,H}^0$ (eV)	d_H^0 (Å) [59]
W(100)	0,596	3,242	45	0,107	1,67
W(110)	0,525	3,143	32,9	0,97	1,52

Temel durumdaki moleküllerin deneysel ve hesaplanan parametreleri Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Temel durumdaki moleküllerin spektroskopik sabitleri

	d^0 (Å) [60]	D_0^o (eV) [60]	$\omega_e (cm^{-1})^*$	Adım aralığı $\frac{1/\omega_e}{100}$ (fs)	İndirgenmiş kütle μ (akb)
H-H	0,7417	4,4763	4395,2	0,075	0,5039
O-O	1,2074	5,080	1580,361	0,211	7,9997
N-N	1,0940	9,756	2359,61	0,075	7,0033
O-H	1,2227	4,35	3735,21	0,089	0,9482
N-H	1,040	3,9	2330	0,1431	0,9403

$m_H=1,00797$ a.k.b. $m_O=15,9994$ a.k.b $m_N=14,0067$ a.k.b $m_W=183,85$ a.k.b. [58]

Eş. 2.26a – Eş. 2.26c yardımı ile sistemi oluşturan türlerin b potansiyel erişim parametreleri hesaplandı. Sistemin incelendiği enerji aralığı, ve denge durumu parametreleri Çizelge 2.3.'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Sistemin limit enerji aralığı ve uzaklık parametreleri

	$D_{\text{Altlimit}}(\text{eV})$	$D_{\text{üstlimit}}(\text{eV})$	$z_{a0}^0 (\text{Å})$ [60]	$R_0^0 (\text{Å})$	$a^0 (\text{Å})$
O ₂ /H/W	0,202	4,624	0,9697	3,24	0,2349
N ₂ /H/W	0,1935	4.0	1,04	3,257	0,2326

Moleküllerin gaz fazında termokimyasal ölçümlerden elde edilmiş molekül-molekül uzaklığı ve etkileşme enerji değerleri D ve a 'nın hesaplanmasında kullanılan parametreler Çizelge 2.4.'ten alınmıştır.

Çizelge 2.4. Gaz fazındaki molekülün termokimyasal ölçümler sonucu elde edilen molekül-molekül uzaklığı ve enerji parametreleri.

$a_{O_2 \dots O_2}^0 (\text{Å})$ [57]	$a_{N_2 \dots N_2}^0 (\text{Å})$ [57]	$D_{O_2 \dots O_2} (K^0)$ [57]	$D_{N_2 \dots N_2} (K^0)$ [57]
0,213	0,208	100	91,5

2.6. Hareket Denklemleri ve Başlangıç Şartlarının Örneklenmesi

Zamana bağlı olarak seçilen bağıl koordinat $R(t)$, adatomun bağ değişimi $x_1(t)$, yüzeye gönderilen molekülün bağ değişimi $x_2(t)$ ve molekülün yüzeye gelirken dönme açısı $\theta(t)$ olmak üzere oluşturulan Newton hareket denklemleri

$$\mu \ddot{R}(t) = - \frac{\partial U(R, x_1, x_2, \theta)}{\partial R} \quad (2.32)$$

$$M_1 \ddot{x}_1(t) = - \frac{\partial U(R, x_1, x_2, \theta)}{\partial x_1} \quad (2.33)$$

$$M_2 \ddot{x}_2(t) = -\frac{\partial U(R, x_1, x_2, \theta)}{\partial x_2} \quad (2.34)$$

$$I \ddot{\theta}(t) = -\frac{\partial U(R, x_1, x_2, \theta)}{\partial \theta} \quad (2.35)$$

şeklinindedir. Burada μ , çarpışma reaksiyonunu oluşturan ve reaksiyona doğrudan giren atomların indirgenmiş kütlesi, M_1 , H atomunun indirgenmiş kütlesi, I , yüzeye gönderilen molekülün eylemsizlik momenti, M_2 , molekülün indirgenmiş kütlesidir.

Hareket denklemlerini ($t = t_0$) başlangıç şartları Monte Carlo [33] yöntemi ile oluşturularak ve standart rutinlerden tahmin et-düzeltil (predictor-corrector) nümerik algoritması kullanıldı [32-34]. Sistemi tanımlamak için önerilen potansiyel fonksiyonu model alınarak, çalışmamıza kaynak olan problemi çözmek üzere hazırlandı. Molekülün yüzeye dik düzlemde dönerek hareket ettiği kabul edildi. Belirli enerji ile yüzeye rasgele gönderilen molekülün modellenmesinde standart Monte Carlo (MC) rutinleri kullanıldı. Başlangıç şartları tek adımlı Runge-Kutta Yöntemi kullanılarak belirlendi. Hareket denklemlerinin çözümünde ise tahmin et-Düzeltil algoritması kullanıldı. Bu denklemlerin çözümünden $R(t_0)$, $x_1(t_0)$, $x_2(t_0)$ için başlangıç şartları ($t=t_0$) elde edildi [61].

$$R(t_0) = a \operatorname{Ln} \left[\left(\frac{D}{E} \right) + \left(\frac{D}{E} \right)^2 \right] + 2a \operatorname{Ln} \left\{ \cosh \left[\left(\frac{E}{2\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{t_0}{a} \right) \right] - \left[\frac{D}{(E+D)^{1/2}} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.36)$$

$$x_1(t_0, E_{v,x_1}^0, \delta_{x_1}) = b_1 \operatorname{Ln} \left\{ \frac{\left[1 + \left(\frac{E_{v,x_1}^0}{D_1} \right)^{1/2} \times \sin(\Omega_{x_1} t_0 + \delta_{x_1}) \right]}{\left[1 - \left(\frac{E_{v,x_1}^0}{D_1} \right) \right]} \right\} \quad (2.37)$$

$$x_2(t_0, E_{v,x_2}^0, \delta_{x_2}) = b_{x_2} \operatorname{Ln} \left\{ \frac{\left[1 + \left(\frac{E_{v,x_2}^0}{D_{x_2}} \right)^{1/2} \times \sin(\Omega_{x_2} t_0 + \delta_{x_2}) \right]}{\left[1 - \left(\frac{E_{v,x_2}^0}{D_{x_2}} \right) \right]} \right\} \quad (2.38)$$

$$\Omega_{x_1} = \frac{\left[\frac{2(D_1 - E_{v,x_1}^0)}{M_{x_1}} \right]^{1/2}}{b_1} \quad (2.39)$$

Burada E, çarpışma enerjisi, D (= D_a = D_b) adatom-molekül etkileşme enerjisi, δ_{x_1} , H-merkez atomunun başlangıçtaki titreşim fazı ve E_{v,x_1}^0 , H-merkez atomunun başlangıçtaki titreşim enerjisidir. $x_1(t_0, E_{v,x_1}^0, \delta_{x_1})$ H-merkez atomu bağının başlangıç şartıdır. $x_2(t_0, E_{v,x_2}^0, \delta_{x_2})$ yüzeye gelen molekülün başlangıç şartıdır. Başlangıçta her iki bağ da temel enerji seviyesindedir. Çalışmamızda incelenmek üzere dört birim hücre belirlenmiş, metal yüzeyinin merkez W atomuna bağlanmış hidrojen ($x_1 = H$) olduğu durum dikate alınmıştır. Adatomun başlangıçtaki titreşim enerjisi $E_{v,H}^0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_H = 0,107 \text{ eV}$ olarak belirlenmiştir. (Örneğin, O₂ molekülünün başlangıçtaki titreşim enerjisi $E_{v,O_2}^0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_{O_2} = 0,098 \text{ eV}$ 'dir.) Molekülün temel durumdaki başlangıç şartı $\theta(t_0) = \left(\frac{2 E_R}{I} \right)^{1/2} t_0 + \theta_0$ olur. θ_0 , başlangıç titreşim fazı ve E_R, molekülün dönme enerjisidir. Hareket denklemlerinin çözümünde yollar çarpışma reaksiyonu öncesinde $R(t_0) = 15 \text{ \AA}$ değerinden başlanarak çarpışma sonrasında yüzeyden aynı uzaklığa kadar integre edildi. Bu çalışmada reaksiyonu izleyebilmek için zaman adımını belirlemek üzere yüzeye gönderilen molekülün titreşim periyodunun 1/100'ü hesaplanmıştır. Çarpışma reaksiyonunda δ_{x_1} (= δ_H), adatomun başlangıç titreşim fazı, δ_{x_2} , molekülün başlangıç titreşim fazı ve θ yüzeye gönderilen molekülün bağ doğrultusu ile molekül-yüzey doğrultusu arasındaki açıdır. 0-2 π aralığında raslantısal olarak θ açısının kullanıldığı yollardan seçilerek 1080 adet set oluşturuldu. Farklı çarpışma enerjileri için adatomun kopma olasılığını hesaplarken standart Monte Carlo rutinleri kullanılmıştır. Kopma olasılığı, adatomun koptuğu yolak sayısının toplam yolak sayısına oranı olarak tanımlanır. Kopma reaksiyonu gözlenen yollar analiz edilirken H-yüzey bağının yerdeğiştirmesi

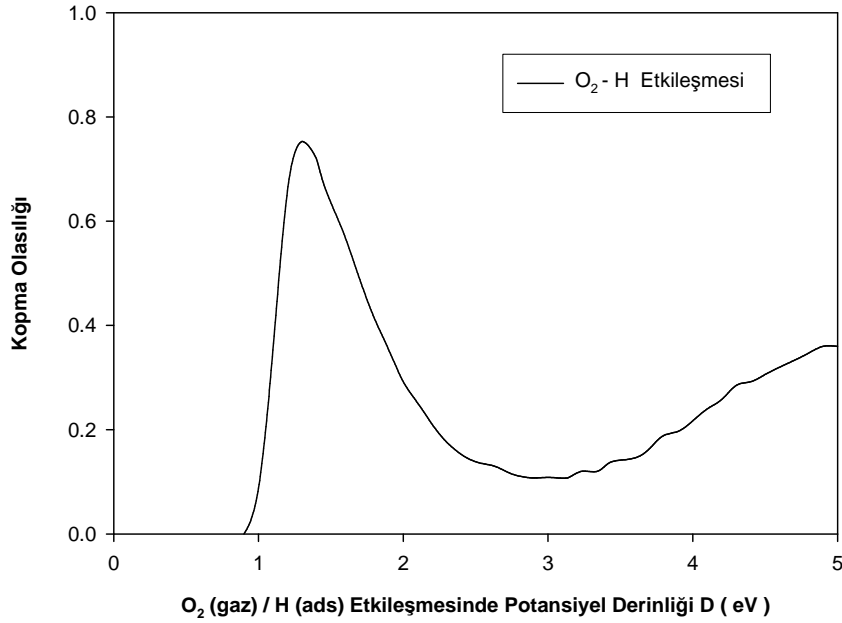
yüzeiden 8 \AA uzaklıktan fazla ise kopmanın gerçekleştiği reaksiyonlar olarak kabul edildi. H-yüzey bağına aktarılan enerji her bir yolak için $(D_H - E_{v,H}^0)$ farkından test edildi. Herhangi bir t anında çarpışma sonucunda molekül bağına aktarılan enerjiyi belirleyebilmek için $\Delta E_{X_1}(t, E, \delta_H, \delta_{O_2}, \theta_0) = E(t, E, \delta_H, \delta_{O_2}, \theta_0) - E_{v,O_2}^0$ farkına bakılarak molekül bağındaki değişim incelendi. Bir parçacığın herhangi bir t anındaki toplam titreşim enerjisi kinetik ve potansiyel enerjisinin toplamı olduğundan moleküle eşlik eden kanonik momentum p olmak üzere toplam enerji $E_{O_2}(t, E, \delta_H, \delta_{O_2}, \theta_0) = p_{O_2}^2(t)/2M_{O_2} - D_{O_2}(1 - e^{-x_{O_2}/b_{O_2}})^2$ olur. Etkileşme sona erdiğinde molekülün enerji farkı raslantısal olarak seçilen başlangıç fazlarına bağlı olarak sabit bir $\Delta E_{X_1}(+\infty, E, \delta_H, \delta_{X_1}, \theta_0)$ değerini alır. Adatom bağına aktarılan enerji de aynı şekilde belirlendi.

3. ETKİLEŞME MODELİNİN ÖRNEK SİSTEMLERE UYGULANMASI

3.1. O₂ (gaz) / H (ads) W (100) ve W(110) Etkileşmelerinde Kopma Olasılığının İncelenmesi

3.1.1. Adatomun kopma olasılığının potansiyel derinliğine bağlılığı

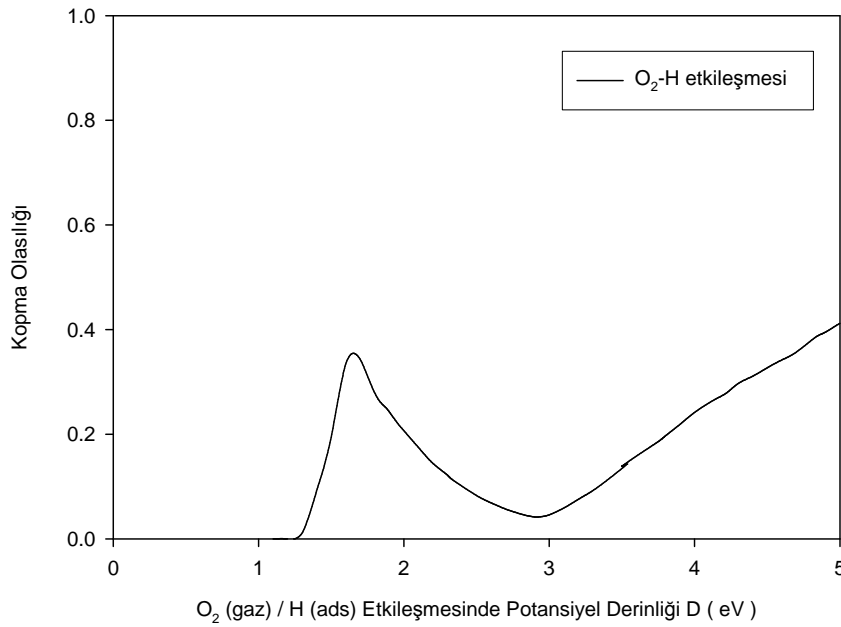
Seçilen E=1,0 eV çarpışma enerjisinde W (100) yüzeyine tutunmuş adatom bağının kopma olasılığı üzerine $V(R, x_H, x_{O_2}, \theta)$ etkileşmesi potansiyelindeki O₂(gaz)/H(ads) etkileşme derinliğini ifade eden D ye bağlılığı Şekil 3.1.'de görüldüğü şekilde elde edilmiştir. Bu sonuç elde edilirken D nin değeri , D_{OH}= 4,624 eV [58] değerine kadar arttırılmıştır.



Şekil 3.1. E=1,0 eV'de adatom kopma olasılığının O₂(gaz)/H(ads)/ W (100) sistemini tanımlayan $V(R, x_H, x_{O_2}, \theta)$ potansiyelinin D potansiyel teriminin değişimine bağlılığı.

Bu sonuçlara bakıldığında adatom kopma olasılığının H-O₂ etkileşme potansiyelinin D derinliğine bağlılığı konusunda ilginç veriler elde edildi. Kopma olasılığı 0,95 eV'nin altında kalan değerlerde sıfır olurken D=1,0 eV'nin hemen altındaki D_{Eşik}=

0,95 eV'den başlayarak hızla artan ve D=1,26 eV'de 0,79 max olasılıkta pik değerine ulaşır. D'nin artışı devam ederken pik değerini takip eden kopma olasılıkları hızla düşme eğilimi gösterir. D=2,85 eV'den itibaren D=3,2 eV ye kadar olasılığın ~ 0,15 ile minimum değer aldığı sonra yavaş artan bir tarzda yükseldiği görülmektedir. Potansiyel derinliği D= 4,59 eV'de kopma olasılık değeri ~ 0,48 olarak sonuçlanmıştır. Aynı şekilde W (110) yüzeyine tutunmuş adatom bağının kopma olasılığının E=1,0 eV çarpışma enerjisinde bulunan değerleri Şekil 3.2.'de görüldüğü şekilde elde edilmiştir.



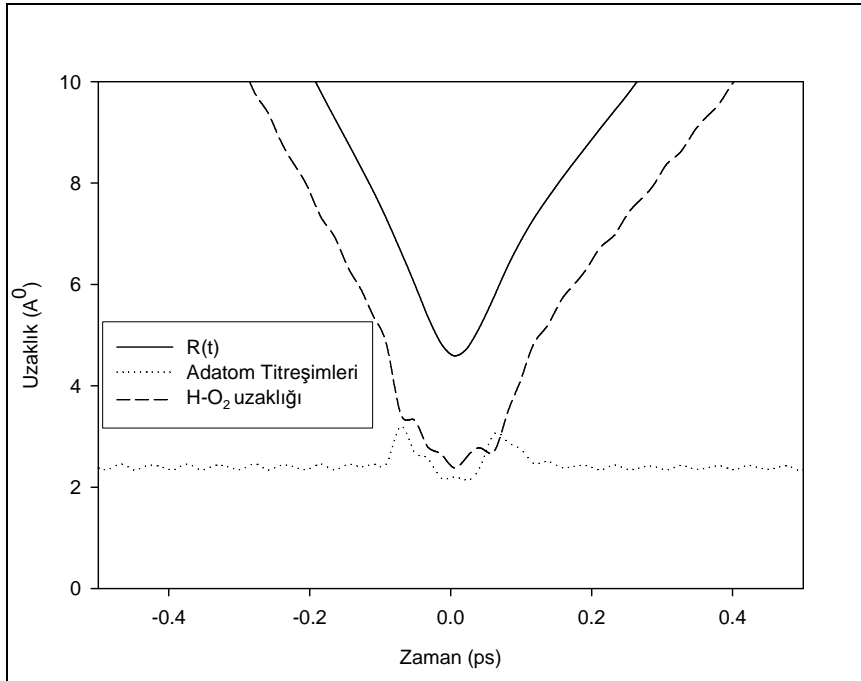
Şekil 3.2. E=1,0 eV'de adatom kopma olasılığının $O_2(\text{gaz})/H(\text{ads})/ W (110)$ sistemini tanımlayan $V(R, x_H, x_{O_2}, \theta)$ potansiyelinin D potansiyel teriminin değişimine bağlılığı.

Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi W (110) düzleminde kopma olasılığı 1,3 eV'nin altında kalan D değerleri için sıfır olurken D=1,3 eV'den başlayarak hızla artan ve D=1,6 eV'de ~ 0,34 max olasılıkta pik değerine ulaştığı görülmektedir. D'nin artışı devam ederken pik değerini takip eden kopma olasılıkları hızla düşme eğilimi gösterir. D=2,9 eV'de olasılığın ~ 0,05 ile minimum yaptıktan sonra yavaşça arttığı görülür. Potansiyel derinliği 4,62 eV'de olasılık sadece ~ 0,33'tür. Çarpışma yolları her iki düzlemde de 5,0 eV'ye kadar takip edilmiştir. Kopma olasılığının W (110)

düzleminde, hem W (100) düzlemindeki pik değerinin yarısı kadar azalmış olduğu, hem de maksimum kopma olasılığının daha büyük D değerinde gerçekleştiği ve enerjide kayma gözlemlendiği görülmektedir. Bunun sebebi W (110) düzleminde yüzeydeki ve alt düzlemlerdeki komşu atom sayısının daha fazla olması gösterilebilir.

$O_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşmesinin şiddetlenmesiyle birlikte, yani artan D değerlerinde, O_2 molekülüne daha fazla enerji aktarılmaktadır. Bunun sonucunda adatom bağında biriken enerjinin azalması ile birlikte kopma olasılığının düşmesi bizi bu ilginç sonuca götürür. Bu bilgiler ışığında sistem analizi incelendiğinde, $O_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşme potansiyelinde $D < 1,0$ eV olduğu durumda elde edilen veriler, adatomun kopma oranının nisbeten düşük olduğu veya etkileşmenin sadece adatomun uyarılması ile sınırlı kaldığı yolların (nondissociative trajectories) görülebildiği düşünülebilir. $D > 1,0$ eV'tan fazla olduğu durumda ise kopmanın daha sık görüldüğü yolların (dissociative trajectories) daha fazla olasılıkla sonuçlandığı durumlar söz konusudur. Metal atomlarının ağır olması nedeniyle yüzeyden bulk yapıya enerji aktarımının etkili olmadığını bu konuda yapılan önceki çalışmalar da göstermiştir [61]. Bu da yüzey atomlarını hareketsiz kabul edişimizin gerekçesi olmaktadır.

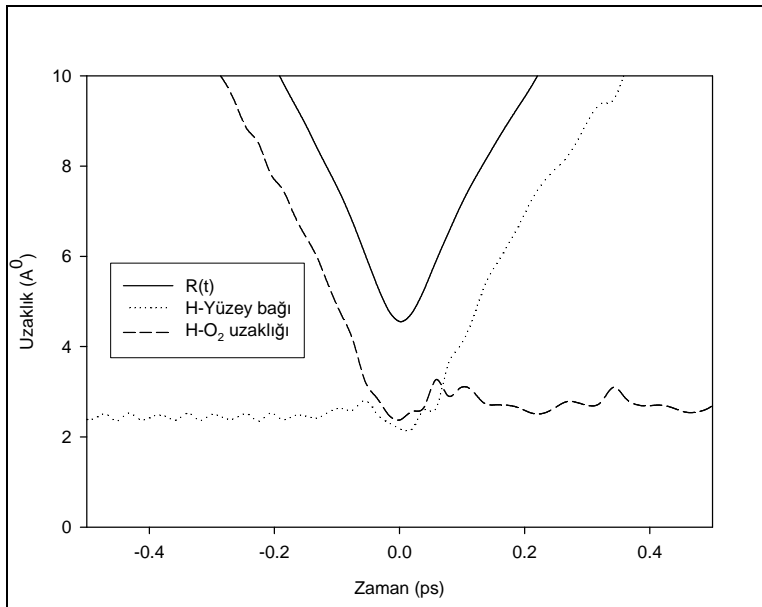
$O_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşmesinin sonuçlarından $D=0,784$ eV, $E=0,01$ eV ve $E_R=0,01$ eV' de kopmanın olmadığı durumda örnek bir yolak seçilerek Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. $O_2(\text{gaz})/H(\text{ads})/W(110)$ etkileşmesinde $D=0,784$ eV, $E=1,0$ eV'de kopmanın olmadığı (nondissociative) durum.

Seçilen bu örnek yolakda Çarpışma $-0,156$ ps ile $+0,149$ ps aralığındadır ve reaksiyon yaklaşık $0,30$ ps'de gerçekleşmiştir. Çalışmamızda P_R relatif momentumunun her adımda hesaplanması sayesinde reaksiyonun başlangıç ve bitişi belirlenebilir. Kopmanın olmadığı (Nondissosiatif) durumda $P_R(t_0)$ negatif bir değerden başlar ve artarak çarpışmanın en yoğun olduğu yüzeye en yakın olan sıfır noktasından geçerek reaksiyon sona erdiğinde $p_{R(+\infty)}$ değerini alır. $t = -0,156$ ps'de yüzeye gelen oksijen molekülü yüzeyden $6,9 \text{ \AA}$ uzaklıktadır ve çarpışma yolağı $R(t)$, molekülün yüzeye en yakın olduğu konumdan geçip yüzeyden $5,9 \text{ \AA}$ uzaklıkta $t = +0,149$ ps'ye kadar takip edilmiştir. Hareket denklemlerinde ise yolağın başlangıç zamanı $t_0 = -0,54$ ps'de molekül yüzeyden 16 \AA uzaklıktan başlayarak hareket denklemlerinin çözümü gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.3.'te adatom titreşimleri (H-yüzey koordinatı) ve H- O_2 (H ile O_2 molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklık) $R(t)$ gösterilmiştir.

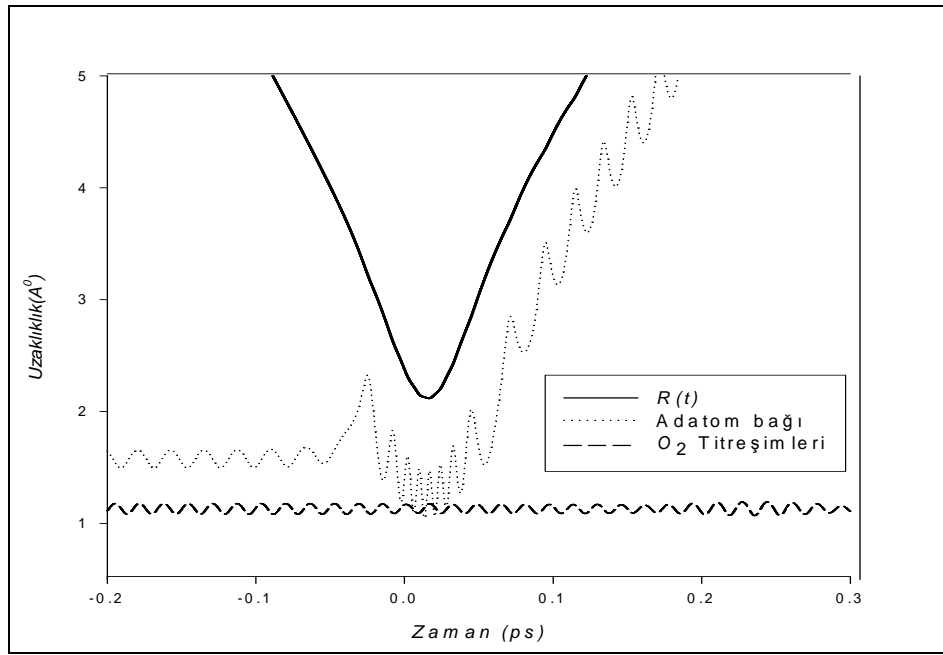
Adatom kopma olasılığının dönme enerjisine bağlılığının araştırılması için $E=1,0$ eV, $D=1,83$ eV [64,65] alınarak $E_R=0,1$ eV'den $0,001$ eV'ye kadar değişimi incelendiğinde kopma olasılıklarının molekülün dönme enerji değişimine karşı hassas olmadığı görülmüştür. Bu durum O_2 , ve N_2 gibi homonükleer diatomic moleküllerin dönme enerjilerinin küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin O_2 molekülünün oda sıcaklığındaki dönme enerjisinin alabileceği en büyük değer $1,8 \times 10^{-4}$ eV'dir [19]. Bu duruma karşılık ortalama kinetik enerjiye dönmenin katkısı sadece $0,039$ eV'dir. Bu sebeple hesaplamaların tümünde $E_R=0,01$ eV alınmıştır. Adatomun koptuğu daha büyük D değerlerinde $E=1,0$ eV alınarak incelenen sonuçlar Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. $O_2(\text{gaz})/H(\text{ads})/W(110)$ etkileşmesinde $D=1,37$ eV ve $E=1,0$ eV olduğunda kopmanın gözlendiği durum(dissociative case).

Adatomun maksimum koptuğu $D=1,37$ eV'de $t=0$ tam etkileşmenin sonrasında O_2 kopan H atomu ile bağ yaparak $H-O_2$ molekülü oluşturduğu, H ve O_2 uzaklığı ve çarpışma yolağı $R(t)$ görülmektedir. HO_2 peroksil radikalının titreşimleri $+0,46$ ps olduğunda radikal yüzeyden 10 \AA uzaklığa kadar takip edildi ve molekülün hala bozunmadığı görüldü. Bu yolak için çarpışma ilk olarak $t= - 0,159$ ps'de ($R(t)= 4,1 \text{ \AA}$) da başlayıp $t=+0,149$ ps'de ($R(t)= 4,8 \text{ \AA}$) tamamlanır ve toplam çarpışma

zamanı 0,29 ps olur. Tüm kopmanın gözleendiği yolaklarda adatom bağında biriken enerji bu bağı koparabilecek ölçüde etkili olurken O₂ bağına aktarılan enerji küçük değerler alır. Bu durumda enerji H-O₂ bağında birikmez. Radikalin titreşim enerjisi O-O ve O-H bağında yoğunlaşır ve bu da molekülün kararlı olmasını sağlar. Ayrıca O₂ bağında biriken enerjinin molekülün titreşimini küçük dalgalanmalar dışında belirgin biçimde etkilemediği Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.5. Adatomun koparken molekül ile bağı yapmadığı durumda $D=4,62$ eV ve $E=1,0$ eV'de adatom bağı, $R(t)$ ve H-O₂ uzaklığının zamanla değişimi

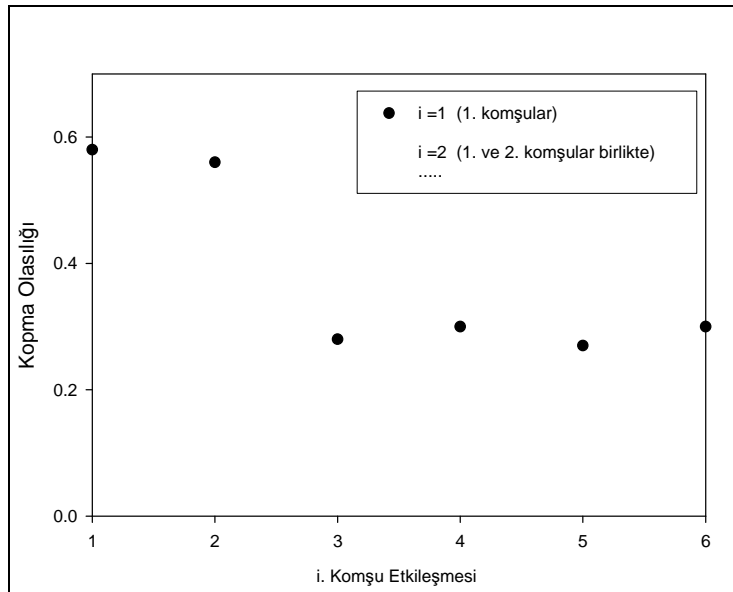
D enerjisi arttırılmaya devam edildiğinde çarpışma reaksiyonu sonucu bağlar tarafından paylaşılan aktarılan enerjinin O₂ titreşimlerini arttıracak yönde ilerlediği görülür. Enerji aktarımındaki bu kayma sebebi ile adatom titreşimlerinin azalmasına bağlı olarak kopma olasılıkları düşer. Dissosiyatif özelliğe sahip tüm yolaklar $D=4,62$ eV'ye kadar incelenmiş olup zamanları değişse de Şekil 3.5'te örnek olarak seçilen yolakta da benzer davranış göstermektedir.

Çarpışma reaksiyonu sürerken adatom bağına titreşim enerjisinde ani büyük değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir. Bu yolaklar için ayrıntılı sayısal sonuçlar yüzeye gönderilen molekülün $t=0$ anında adatom bağına aktarılan enerjinin H-yüzey

bağının sahip olduğu enerjiden çok fazla olduğunu göstermiştir. Bu enerji adatom bağında adatom titreşim periyodundan çok daha az süre kaldığı için adatom kopmasına neden olmaz. Eğer $t=0,0913$ ps 'de enerji aktarımı tekrar adatomun bağ enerjisini aşarsa ve enerji adatom bağında birikirse adatom kopar.

3.1.2. Adatomun kopma olasılığının komşu sayısına bağlılığı

Şimdiye kadarki incelemeler Eş. 2.8'deki potansiyel terimlerinin $i = 6$ 'ya kadar toplamları alınarak yapılan hesaplamalar için yapıldı. Adatomun dengede yüzeyden $1,67 \text{ \AA}$ uzaklıkta, ikinci en yakın komşu $3,46 \text{ \AA}$ ve üçüncüsü ise $3,84 \text{ \AA}$ uzaklıkta olduğu görülebilir. Yüzeyde adsorbe olmuş adatom etkileşmelerini içeren gaz-yüzey etkileşmelerinde bu yüksek dereceden etkileşmelerin de dikkate alınması önemlidir. Çalışmamızın bu kısmında i . dereceden etkileşmelerin adatom kopmasında ne derece etkili olduğu incelendi. $D=1,83$ eV ($E=1,0$ eV) HO_2 radikalının oluştuğu etkileşme potansiyelidir [55]. Sadece adatom ile merkez atomunun ikili etkileşmesi dikkate alınırse etkileşme potansiyeli $V(x_H) = D_H \left(1 - e^{-x_H/b_H} \right)^2$ şekline dönüşür ve kopma olasılığı 0,57'dir.



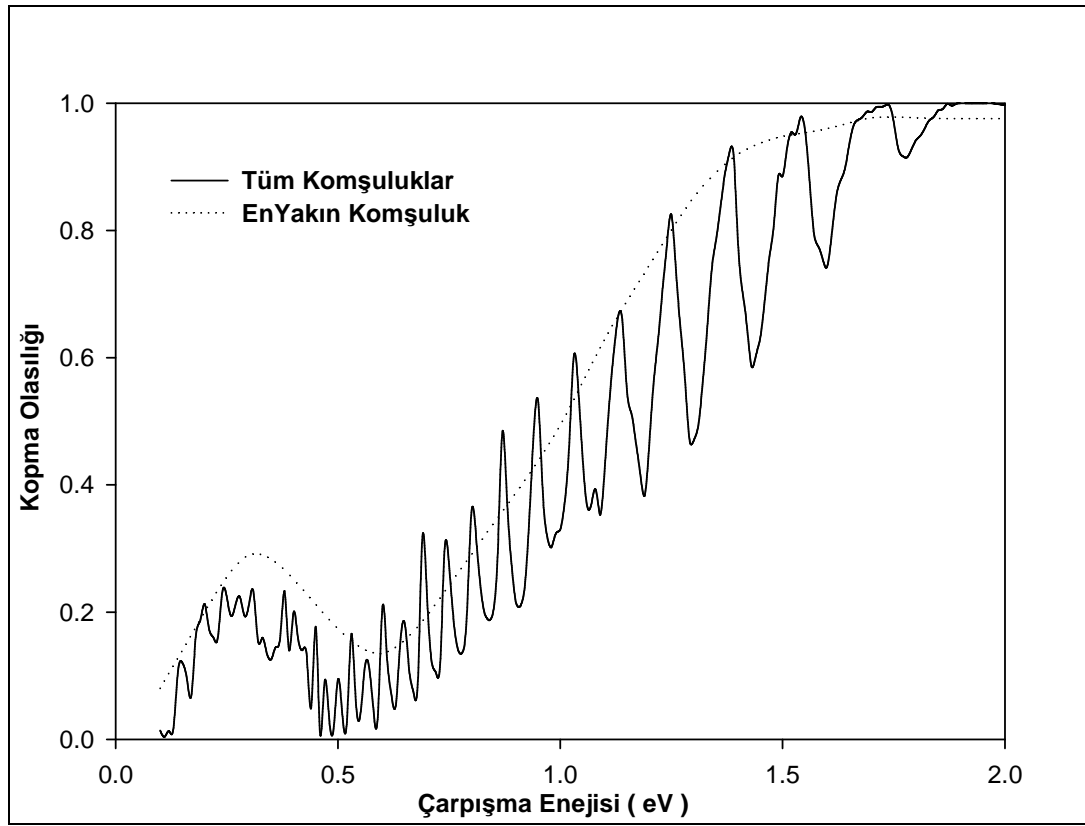
Şekil 3.6. Kopma olasılığının adatom-metal atomu komşuluk etkileşme mertebesine bağlılığı.

Şekil 3.6’da $H - O_2$ radikalinin deneysel olarak oluştuğu $D=1,83$ eV’de ve $E=1,0$ eV alınarak hesaplanan $V(x_H)$ potansiyeli ile tanımlanan komşuluk katkısı görülmektedir. Örneğin $i=4$ için hesaplanan olasılık $i=1., 2., 3.,$ ve $4.$ komşuluk katkılarını içerir. Potansiyelde $n = 4$ için $n_1 = 1, n_2 = n_3 = n_4 = 4$ olmak üzere 13 tane metal atomu-atom etkileşme terimi vardır Şekil 3.6’da atom kopma olasılığının $i.$ dereceden etkileşmelere bağlılığı gösterilmiştir. Olasılık adatom komşu olan $L_2 = \left[(d_H + x_H)^2 + d_w^2 \right]^{1/2}$ mesafedeki dört atom da dikkate alınırsa hemen hemen değişmemektedir. Birim hücrede $W(100)$ konumunda alt düzlemde yer alan $L_3 = \left[(d_H + x_H + (1/2)d_w)^2 + (1/2)d_w^2 \right]^{1/2}$ mesafesindeki üçüncü komşuluğun hesaba katılması ile birlikte olasılık 0.3 ‘e kadar düşmektedir. Olasılığın farklı çarpışma enerjilerinde $i.$ komşuluğa bağlılığı değişiklik gösterir. Örneğin $E=1,35$ eV’de $4.$ komşuluğa kadar yapılan hesaplamalarda $i=1$ ve $i=2$ için sonuçlar karşılaştırılırsa, $2.$ komşulukla beraber hesaplanan olasılık sadece birinci komşuluk ile elde edilen sonuçlardan çok küçüktür. Önceki bulgular ise komşuluk derecesinin olasılığa $i.$ komşuluk derecesinden bağımsız olarak belirli oranda katkısınınolduğunu söylemektedir. Bu çalışmada sonraki bölümde de görüleceği gibi hesaplamalarımızda potansiyelin yakınsamasını önlemek amacı ile altıncı komşuluk ile beraber toplam 18 metal atomu dikkate alındı.

Farklı atom-metal atom etkileşme potansiyel enerjilerinde kopma olasılığı incelendiğinde komşuluk sayısı artarken kopmanın azaldığı Şekil 3.6’daki sonuçlardan da görülebilir. Temelde atom-yüzey etkileşmesinin en sade hali dikkate alındığında potansiyel $V(x_H) = D_H \left(1 - e^{-x_H/b_H} \right)^2$ şeklindedir. Bu açıdan bakıldığında etkileşme potansiyel derinliği $D_H = 1,952$ eV olduğu görülür. Ama atomun diğer metal atomları ile etkileşmesi ile bu ana terime tüm yüksek mertebeden komşuluk katkıları kadar metal atomu-metal atomu ve atom-metal atomu katkıları da potansiyel enerji fonksiyonunda atom-yüzey etkileşme teriminde yer alan β terimi ile indirgenerek düzenlenir. Bu yüzden atom $1,952$ eV enerjiye sahipken birçok ikili etkileşmenin dikkate alınması ile basit atom-metal atomu etkileşmesine göre daha az kopma olasılığına sahip olur. Şekil 3.7 verileri de

sadece adatom-metal atomu etkileşmesinin dikkate alındığı çalışmaların gaz-yüzey etkileşmesini modellemek için uygun olmadığını, metal yüzeyindeki ve alt düzlemlerdeki etkileşmeleri organize edebilen bir potansiyel enerji fonksiyonuna ihtiyaç olduğu açıkça görülmektedir.

3.1.3. Kopma olasılığının çarpışma enerjisine bağlılığı



Şekil 3.7. $D=1,83$ eV'de adatom kopma olasılığının çarpışma enerjisine bağlılığı.

Bu çalışmada $V(x_H)$ potansiyeli ile tanımlanan modeldeki toplam 18 atom etkileşmeye girdiğinde elde edilen veriler ile sadece adatom-tek metal atomu etkileşmesi dikkate alındığında elde edilen veriler karşılaştırılmıştır.

Molekülün $E=0,1-2,0$ eV aralığında değişen çarpışma enerjisinin adatom kopma olasılığına etkisi incelendi. Potansiyel enerji derinliği H-O₂ radikalının olduğu $D=1,83$ eV seçilerek kopma olasılığının titreşimsel davranışı incelendi. Enerjideki

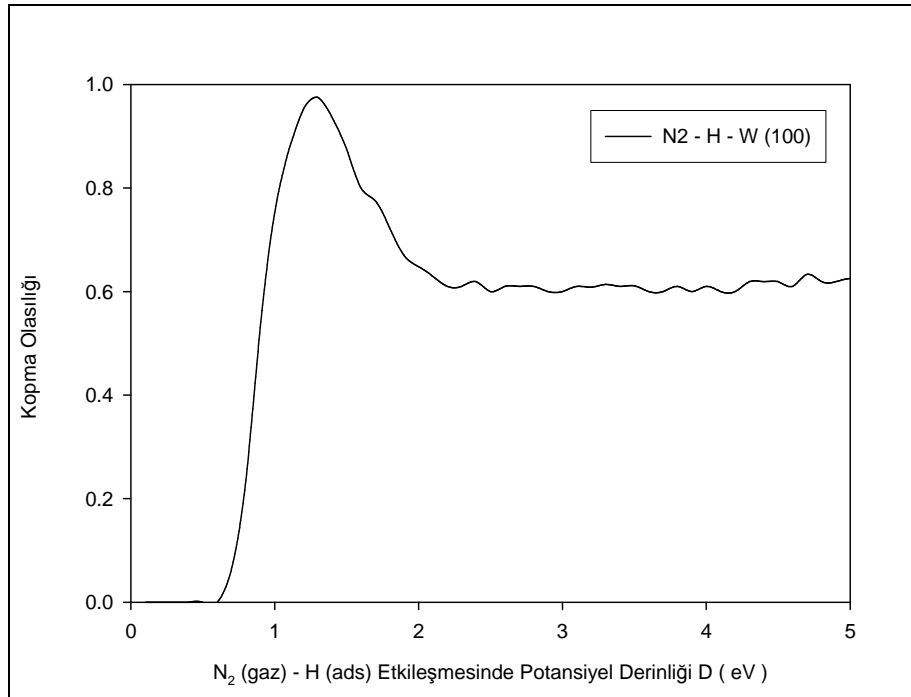
titreşim hareketine benzer dalgalanmalar artan değerlerle birlikte kuvvetlenir. Fakat üst enerjilerde kopma olasılığı neredeyse sabit bir değer alır ve dalgalanma hiç görülmez. Örneğin $E=1,30$ eV 'de atom kopma olasılığı 0,50 iken bir sonraki enerjide ($E=1,35$ eV) olasılık aniden 0,85 olmuştur. (Her çarpışma enerjisi için 1080 trajectory takip edilmiş olup istatistiksel belirsizlik %3 tür.). Bu dalgalanmayı anlamlandırmak ve bu konuda daha fazla bilgi sahibi olmak için O_2 molekülünün adatomu tam tepe tepeye ($\theta=0^0$) çarpışma durumunda osilatör davranışının Şekil 3.7'de sonuçları gösterilen çalışmamızda incelenen ve adatomu rasgele pozisyonlarda çarpan molekül modellemesindeki göre olasılığın arttığı daha önce yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. Molekülün yüzeye yaklaşırken dönmesinin titreşimsel davranışı azalttığı daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmişti [62]. Fakat dalgalanmanın tek sebebi bu değildir. Düşük çarpışma enerjilerinde ($E \leq 1,0$ eV) tepe tepeye çarpışmada olasılığın bu çalışmadakine göre oldukça büyük değerler almasına rağmen daha büyük enerjilerde bu durumun tersine dönmüş olduğu gözlenmiştir. Benzer bir duruma literatürde $D + H_2 \rightarrow DH + H$ reaksiyonunun incelenmesinde raslanmıştır [62,63]. Çalışmamızda incelenen sistemin bu davranışının diğer nedenlerinin de araştırılması gerekir. Bunu belirleyebilmek için etkileşme potansiyeli sadece adatom-metal atomu ikili etkileşmesi dikkate alınarak düzenlendi ve kopma olasılıkları hesaplandı. Şekil 3.7'deki sonuçlara göre dalgalanmaların tamamen ortadan kalmasına rağmen olasılıkların bu çalışmada hesaplanan olasılıklardan daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum daha önce Şekil 3.6'da $E=1,0$ eV'de yapılan komşuluk incelemesinde de dikkat çekmişti. İncelemeler bu davranışın çok cisim etkileşmesinden kaynaklandığını doğrulamaktadır. Çünkü ikinci en yakın komşu atomların etkisi ($i=1$ ve $i=2$) dikkate alındığında bile zayıf olmakla beraber önceden tanıdığımız bu dalgalanma hemen göze çarpmaktadır. Çalışmamızda görülen pikler adatom-metal atomu etkileşme modelindekilerle uyumlu pik vermektedir. Eğer pik gözlenen herhangi bir çarpışma enerjisinde kopma olasılığı-komşuluk ilişkisi incelenirse sonuçların Kesim 3.4'ten biraz farklı olduğu görülür. Örneğin $E=0,94$ eV'de olasılığın adatom-metal atomu yaklaşımına enyakın olduğu enerji değerinde $i=1$ için maksimum olurken $i=3$ dikkate alındığında minimum yaptığı görülür. Bunu

takip eden değerlerden $i > 4$ olduğunda hızla artar. Olasılıklar $i > 4$ için Bölüm 3.1.2.'de tartışılan hale dönüşür.

3.2. $N_2(\text{gaz}) / H(\text{ads}) / W(100)$ ve $W(110)$ Etkileşmelerinde Kopma Olasılığının İncelenmesi

3.2.1. Adatomun kopma olasılığının potansiyel derinliğine bağlılığı

Seçilen $E=1,0$ eV çarpışma enerjisinde $W(100)$ yüzeyine tutunmuş adatom bağının kopma olasılığı üzerine etkileşmesi $V(R, x_H, x_{N_2}, \theta)$ potansiyelindeki $N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşme derinliğini ifade eden D ye bağlılığı Şekil 3.8.'de görüldüğü şekilde elde edilmiştir. Bu sonuç elde edilirken D nin değeri, $D_{OH}=4,0$ eV [58] değerine kadar arttırılmıştır.

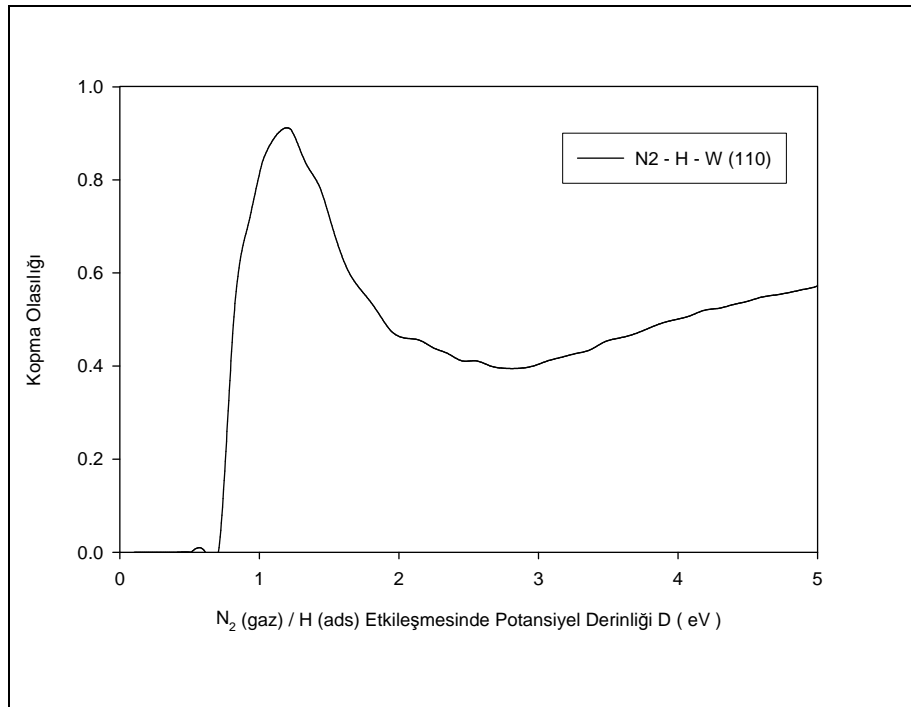


Şekil 3.8. $E=1,0$ eV'de adatom kopma olasılığının $N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})/W(100)$ etkileşme potansiyeli $V(R, x_H, x_{N_2}, \theta)$ 'nin D potansiyel derinliğine bağlılığı

Bu sonuçlara bakıldığında adatom kopma olasılığının $H-N_2$ etkileşme potansiyelinin D derinliğine bağlılığı konusunda ilginç veriler elde edildi. Kopma olasılığı 0,95

eV'nin altında kalan değerlerde sıfır olurken $D = 1,0$ eV'nin hemen altındaki $D_{Eşik} = 0,95$ eV'den başlayarak hızla artan ve $D = 1,37$ eV'de olasılık $\sim 0,97$ pik değerine ulaşır. D'nin artışı devam ederken pik değerini takip eden kopma olasılıkları hızla düşme eğilimi gösterir. $D = 2,20$ eV'den itibaren $D = 3,2$ eV ye kadar olasılığın $\sim 0,50$ ile minimum değer aldığı sonra yavaş artan bir tarzda yükseldiği görülmektedir. Potansiyel derinliği $D = 4,59$ eV'de kopma olasılık $\sim 0,50$ dir. (Şekil 3.8.)

Aynı şekilde W (110) yüzeyine tutunmuş adatom bağının kopma olasılığının $E = 1,0$ eV çarpışma enerjisinde bulunan değerleri Şekil 3.9.'da görüldüğü şekilde elde edilmiştir.



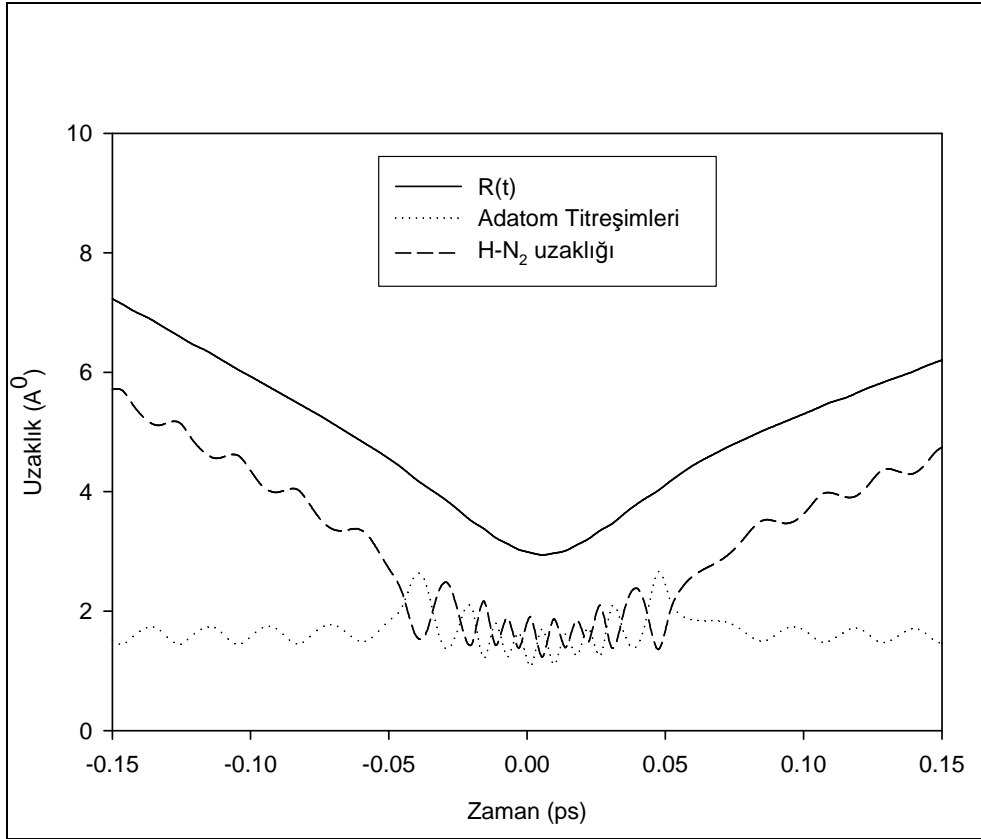
Şekil 3.9. $E=1,0$ eV'de adatom kopma olasılığının $N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})/ W (110)$ sistemini tanımlayan $V(R, x_H, x_{n_2}, \theta)$ potansiyelinin D potansiyel teriminin değişimine bağlılığı.

Şekil 3.9.'da görüldüğü gibi W (110) düzleminde kopma olasılığı 1,3 eV'nin altında kalan D değerleri için sıfır olurken $D = 1,63$ eV'den başlayarak hızla artan ve $D = 2,55$ eV'de olasılık $\sim 0,91$ pik değerine ulaştığı görülmektedir. D artmaya devam ederken pik değerini takip eden kopma olasılıkları hızla düşme eğilimi gösterir. $D =$

4,59 eV’de olasılığın $\sim 0,39$ ile minimum yaptıktan sonra yavaşça arttığı görülür. Potansiyel derinliği 4,62 eV’de olasılık sadece $\sim 0,60$ ’tır. Çarpışma yolları her iki düzlemde de 5,0 eV’ye kadar takip edilmiştir. Bu sonuca bakarak kopma olasılığı maksimumunun gaz molekülü ile adatom arasındaki etkileşmenin W (110) düzleminde, W (100) düzlemindeki değerinin yarısı kadar azaldığını hem de maksimum kopma olasılığının gerçekleştiği enerjide daha büyük D değerine kayma gözlemlendiği görülmektedir. Bunun sebebi olarak W (110) düzleminde yüzeydeki ve alt düzlemlerdeki komşu atom sayısının fazlalığı gösterilebilir.

$N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşmesinin şiddetlenmesiyle birlikte, yani artan D değerlerine göre olasılığın azalması, adatom bağına aktarılan enerjinin azaldığını ve O_2 molekül bağına daha fazla enerji aktarıldığını göstermektedir. Adatom bağında biriken enerjinin azalması ile birlikte kopma olasılığının düşmesi bizi bu ilginç sonuca götürür. Bu bilgiler ışığında sistem analizi incelendiğinde, $O_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşme potansiyelinde $D < 0,7$ eV olduğu durumda elde edilen veriler, adatomun kopma oranının nisbeten düşük olduğu veya etkileşmenin sadece adatomun uyarılması ile sınırlı kaldığı yolların (nondissociative trajectories) görülebildiği düşünülebilir. $D > 0,7$ eV’den fazla olduğu durumda ise kopmanın daha sık görüldüğü yolların (dissociative trajectories) daha fazla olasılıkla sonuçlandığı durumlar söz konusudur. W (110) düzleminde $D < 2,55$ eV’de elde edilen veriler, adatomun kopma oranının nisbeten düşük olduğu veya etkileşmenin sadece uyarılma ile sınırlı kaldığı yollardan (nondissociative trajectories) oluşur. W(100)’da $D > 0,7$ eV’den ve W (110) düzleminde ise $D > 2,55$ eV’den fazla olduğu durumda ise kopmanın daha sık görüldüğü yolların (dissociative trajectories) daha fazla olasılıkla görülür.

$N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşmesinin sonuçlarından $D = 0,784$ eV, $E = 0,01$ eV ve $E_R = 0,01$ eV’de kopmanın olmadığı durumda örnek bir yolak seçilerek Şekil 3.10.’da verilmiştir.

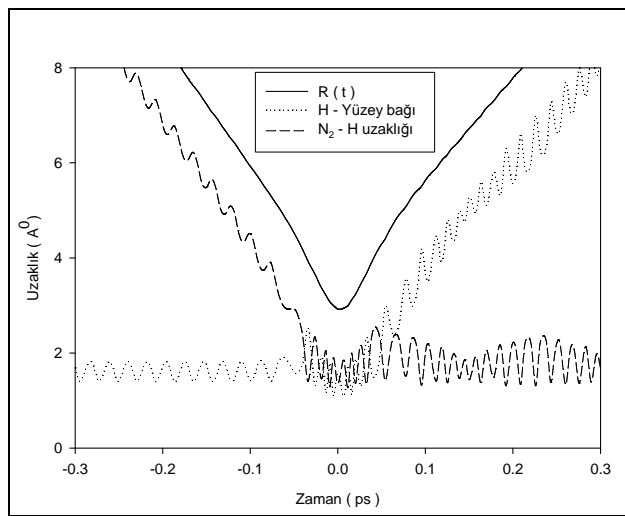


Şekil 3.10. $N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşmesinde $W(100)$ düzleminde $D= 0,784 \text{ eV}$, $E=1,0 \text{ eV}$ 'de kopmanın olmadığı (nondissociative) durum.

Seçilen bu örnek yolakta çarpışma $-0,15 \text{ ps}$ ile $+0,15 \text{ ps}$ aralığındadır ve reaksiyon yaklaşık $0,15 \text{ ps}$ 'de gerçekleşmiştir. Çalışmamızda P_R relatif momentumunun her adımda hesaplanması sayesinde reaksiyonun başlangıç ve bitişi belirlenebilir. Kopmanın olmadığı (Nondissosiatif) durumda $P_R(t_0)$ negatif bir değerden başlar ve artarak çarpışmanın en yoğun olduğu yüzeye en yakın olan sıfır noktasından geçerek reaksiyon sona erdiğinde $P_R(+\infty)$ değerini alır. $t = -0,15 \text{ ps}$ 'de yüzeye gelen N_2 molekülü yüzeyden $6,7 \text{ \AA}$ uzaklıktadır ve çarpışma yolağı $R(t)$, molekülün yüzeye en yakın olduğu konumdan geçip yüzeyden $6,7 \text{ \AA}$ uzaklıkta $t = +0,15 \text{ ps}$ 'ye kadar takip edilmiştir. Hareket denklemlerinde ise yolağın başlangıç zamanı $t_0 = -0,15 \text{ ps}$ 'de molekül yüzeyden $6,7 \text{ \AA}$ uzaklıktan başlayarak hareket denklemleri çözümü

gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.10.'da adatom titreşimleri (H-yüzey koordinatı) ve H-N₂ (H ile N₂ molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklık) R(t) gösterilmiştir.

Adatom kopma olasılığının dönme enerjisine bağlılığının araştırılması için $E=1,0$ eV, $D=1,64$ eV [66] alınarak $E=0,1$ eV'de adatomun koptuğu daha büyük D değerlerinde $E=1,0$ eV alınarak incelenen sonuçlar Şekil 3.11.'de gösterilmiştir. Adatomun maksimum koptuğu $D=1,37$ eV'de tam etkileşmenin sonrasında N₂ yüzeyden kopan H atomu ile bağ yaparak H-N₂ molekülünün oluştuğu, H ve N₂ uzaklığı ve çarpışma yolağı R(t) görülmektedir. H-N₂ molekülünün titreşimleri +0,30 ps olduğunda radikal yüzeyden 10 \AA uzaklığa kadar takip edildi ve molekülün hala bozunmadığı görüldü. Bu yolak için çarpışma ilk olarak $t = -0,05$ ps'de ($R(t) = 3,8 \text{ \AA}$) da başlayıp $t = +0,08$ ps'de ($R(t) = 3,8 \text{ \AA}$) tamamlanır ve toplam çarpışma zamanı 0,13 ps olur. Tüm dissociatif trajectorylerde adatom bağında biriken enerji bu bağı koparabilecek ölçüde etkili olurken O₂ bağına aktarılan enerji küçük değerler alır. Bu durumda enerji H-N₂ bağında birikmez. Radikalın titreşim enerjisi N-H bağlarından birisinde yoğunlaşır ve bu da molekülün kararlı olmasını sağlar. Reaksiyon sonucu adatomun koptuğu ve H-N₂ molekülü halinde yüzeyden uzaklaştığı grafikten görülmektedir.



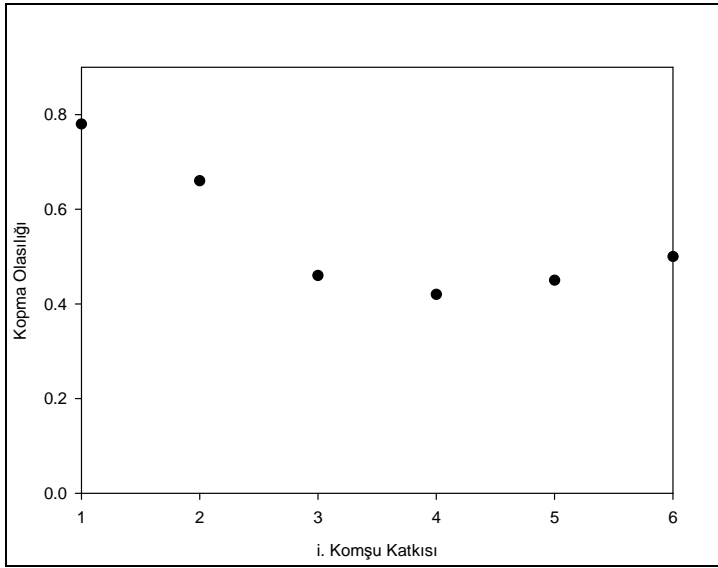
Şekil 3.11. N₂(gaz)/H(ads) etkileşmesinde W(100) düzleminde $D = 1,37$ eV ve $E = 1,0$ eV olduğunda kopmanın gözlemlendiği durum (dissociative case).

D enerjisi arttırılmaya devam edildiğinde çarpışma reaksiyonu sonucu bağlar tarafından paylaşılan aktarılan enerjinin N_2 titreşimlerini arttıracak yönde ilerlediği görülür. Enerji aktarımındaki bu kayma sebebi ile adatom titreşimlerinin azalmasına bağlı olarak kopma olasılıkları düşer. Dissosiyatif özelliğe sahip tüm trajectoryler $D=4,62$ eV'ye kadar incelenmiş olup zamanları değişse de Şekil 3.11.'de örnek olarak seçilen yolak ile benzer davranış göstermektedir.

Çarpışma reaksiyonu sürerken adatom bağının titreşim enerjisinde ani büyük değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir. Bu yolaklar için ayrıntılı sayısal sonuçlar yüzeye gönderilen molekülün $t = 0$ anında adatom bağına aktarılan enerjinin H-yüzey bağının sahip olduğu enerjiden çok fazla olduğunu göstermiştir. Bu enerji adatom bağında adatom titreşim periyodundan çok daha az süre kaldığı için adatom kopmasına neden olmaz. Sonuçta enerji aktarımı birikme tekrar adatomun bağ enerjisini aştığı anda adatom kopar.

3.2.2. Kopma olasılığının komşu sayısına bağlılığı

$N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ tepkimesi şimdiye kadar Eş. 2.8'deki potansiyel terimlerinin $i=6$ 'ya kadar toplamları alınarak yapıldı. $H - N_2$ radikalinin deneysel olarak olduğu $D=1,64$ eV'de ve $E=1,0$ eV alınarak hesaplanan $V(x_H)$ potansiyeli ile tanımlanan i . komşuluk katkısı. (Örneğin $i=4$ için hesaplanan olasılık $i=1., 2., 3.,$ ve $4.$ komşuluk katkılarını içerir. Potansiyelde $n_1=1, n_2=4, n_3=2, n_4=2$ olmak üzere 9 tane metal atomu-adatom etkileşme terimi vardır.



Şekil 3.12. Kopma olasılığının adatom-metal atomu komşuluk etkileşme mertebesine bağlılığı.

Çalışmamızın bu kısmında i. dereceden etkileşmelerin adatom kopmasında ne derece etkili olduğu incelendi. $D=1,64$ eV’de ($E=1,0$ eV) HN_2 radikalinin oluştuğu etkileşme potansiyelidir [68]. Sadece adatom ile merkez atomunun ikili etkileşmesi dikkate alınırsa etkileşme potansiyeli $V(x_H) = D_H \left(1 - e^{-x_H/b_H}\right)^2$ şekline dönüşür ve kopma olasılığı 0,78’dir.

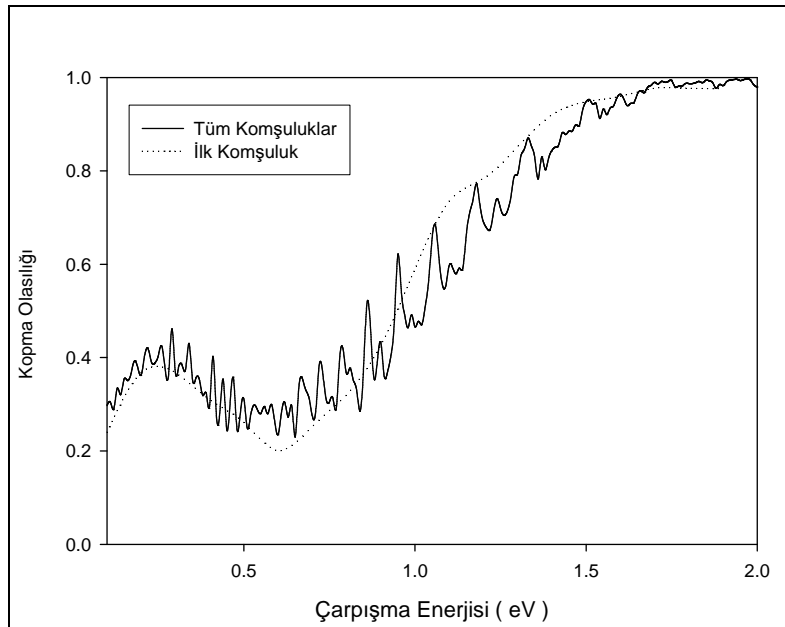
Yüzeyde adsorbe olmuş adatom etkileşmelerini içeren gaz-yüzey etkileşmelerinde bu yüksek dereceden etkileşmelerin de dikkate alınması önemlidir. Şekil 3.12.’de adatom kopma olasılığının i. dereceden etkileşmelere bağlılığı gösterilmiştir. Olasılık adatoma $L_2 = \left[(d_H + x_H)^2 + d_w^2\right]^{1/2}$ mesafedeki dört atom da dikkate alınırsa hemen hemen değişmemektedir. Birim hücrede W(100) konumunda alt düzlemde yer alan $L_3 = \left[(d_H + x_H + (1/2)d_w)^2 + (1/2)d_w^2\right]^{1/2}$ mesafesindeki üçüncü komşuluğun hesaba katılması ile birlikte olasılık 0.40 ‘a kadar düşmektedir. Olasılığın farklı çarpışma enerjilerinde i. komşuluğa bağlılığı değişiklik gösterir. Örneğin $E=1,35$ eV’de 4. komşuluğa kadar yapılan hesaplamalarda $i=1$ ve $i=2$ için sonuçlar karşılaştırılırsa, 2. komşulukla beraber hesaplanan olasılık sadece birinci komşuluk ile elde edilen

sonuçlardan çok küçüktür. Önceki bulgular ise komşuluk derecesinin olasılığa i. komşuluk derecesinden bağımsız olarak belirli oranda katkısının olduğunu söylemektedir. Bu çalışmada önceki bölümlerde de görüldüğü gibi hesaplamalarımızda potansiyelin yakınsamasını önlemek amacı ile W(100) düzleminde altıncı komşuluk ile beraber toplam 18 metal atomu W(110) düzleminde ise 13 tanesi yüzeyde olmak üzere toplam 21 tane metal atomu dikkate alındı.

Farklı adatom-metal atomu etkileşme potansiyel enerjilerinde kopma olasılığı incelendiğinde komşuluk atom sayısı artarken kopmanın azaldığı Şekil 3.11'deki sonuçlardan da görülebilir.

Şekil 3.12 verileri de sadece adatom-metal atomu etkileşmesinin dikkate alındığı çalışmaların sonuçları ile bu çalışma sonuçlarını genel olarak karşılaştırmaktadır. Gaz-yüzey etkileşmesini modellemek üzere bu çalışmada kullanılan potansiyel fonksiyonunun yüzey reaksiyonunu daha iyi tasvir edebilecek işlevli bir potansiyel fonksiyonu olduğu açıkça görülmektedir.

3.2.3. Kopma olasılığının çarpışma enerjisine bağlılığı



Şekil 3.13. $D = 1,64$ eV'de adatom kopma olasılığının çarpışma enerjisine bağlılığı..

$N_2(\text{gaz})/H(\text{ads})$ etkileşesi için molekülün $E=0,1-2,0$ eV aralığında değişen çarpışma enerjisinin atom kopma olasılığına etkisi $W(110)$ düzleminde incelendi. Potansiyel derinliği $H-N_2$ molekülünün olduğu $D=1,64$ eV seçilerek $W(110)$ düzleminde aynı titreşimsel davranış ilişkisine bakıldı. Bölüm 3.1.3'teki dalgalanmalar bu molekül için de benzer biçimde görüldü. Şekil 3.13.'te elde edilen sonuçlar E enerjisinin seçimi ve dolayısıyla olasılık değerlerindeki düzensiz değişmelerin başlangıç şartlarının seçimine son derece bağlı olduğunu göstermiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada klasik yolak yöntemi ile adatom kopma olasılığı $O_2(g)/H(ads)/W(100)$, $O_2(g)/H(ads)/W(110)$, $N_2(g)/H(ads)/W(100)$, $N_2(g)/H(ads)/W(110)$ sistemleri için incelendi. İncelenen sistemleri için adatom ve molekül titreşimleri başlangıçta temel haldedir.

Adatom ile yüzeye tutunduğu merkez atomu dışındaki komşulukların da dikkate alınması büyük önem taşır. Bu çalışmadaki çarpışma sonucu adatomun kopma reaksiyonunun incelenmesinde sistemi tanımlarken sadece yüzeyin merkez atomunun dikkate alınmasının sistemi tanımlamakta tamamen yetersiz kaldığını göstermiştir. Sisteme uygun modelleme yapılabilmesi için komşuluk etkileşmeleri dikkate alınmalıdır. Bu çalışmada kullanılan modelin çarpışma reaksiyonunun neden olduğu gaz-adatom etkileşme süreçlerini ve adatom-molekül kompleksinin modellenmesinde sistemi daha iyi ifade ettiği gözlenmiştir.

$O_2(g)/H(ads)$ çekici potansiyel derinliği $D = 1,1-1,8$ eV aralığında seçtiği zaman son değer $H-O_2$ peroksil radikalinin oluşma enerjisine karşılık gelmesi sebebiyle deney ile son derece uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu enerji aralığında adatom-yüzey bağında biriken enerji kopma olasılığında yükselmeye neden olur. Potansiyel derinliği arttırılmaya devam edildiğinde enerji bu kez O_2 bağında birikmeye başlamaktadır. Bunu takip eden süreçte adatom bağında biriken enerji azaldığından kopma olasılığında düşme görülür.

HN_2 molekülünün kopma olasılığı $D = 1,1-1,64$ eV'de incelendiğinde aynı aralıkta benzer sonuçlar gözlenmiştir. $D = 1,37$ eV'de kopma olasılığında görülen maksimum benzer çalışmalarla uygunluk göstermektedir. Bu sonuçlar $H-O_2$ için elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Birbirleri ile uyumlu sonuçlar elde edildiği görüldü.

Söz konusu sistemde kopma olasılığı Tungsten yüzeyinin her iki yönelimini için molekül-adatom/yüzey(100) > molekül-adatom/yüzey (110) şeklindedir. Buda çok cisim etkileşmesi ve yüzeyin yöneliminin önemli olduğunu vurgulamaktadır

Adatom kopma olasılığının çarpışma enerjisine bağılılığı incelendiğinde çarpışma enerjisinde çok cisim etkileşmesinin neden olduğu dalgalanmalar görülür. Eğer yüzeye doğru gelen molekül ile adatom arasındaki etkileşme incelenirken sadece tepe-tepeye etkileşme ($\theta=0$) dikkate alınır, yani molekülün yüzeye gelirken θ açısı kadar dönerek rasgele gelebileceği pozisyonlar hesaba katılmazsa çarpışma enerjisi E arttıkça enerji dalgalanmalarının daha şiddetli olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan modelinin molekülün raslantısal dönmesinin de dikkate alınması ile enerjinin keskin dalgalanma davranışı bir ölçüde de olsa azaltılmasına rağmen bu davranışın asıl niteliğini değiştirmedeği de gözlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada çok cisim etkileşmesi en basit anlamda ikili etkileşmelerle tasvir edilmiş olup, yüzey atomları-adatom açısından çarpışma reaksiyonunun hangi şartlar altında nasıl sonuçlanabileceğini göstermiştir. Geliştirilen modelin gaz-yüzey tepkimelerini ve atom-molekül tepkimelerini basitleştirerek bir arada incelenmesi yönünde kolaylık sağladığı ve gaz-yüzey reaksiyonları hakkında deneysel ve teorik sonuçlarla uyumlu bilgiler verdiği yapılan incelemeler sonucunda görülmüştür. Modelin uygulandığı sistemi oluşturan türlerin değişmesi ile birlikte yeni durumlara kolaylıkla uydurulabilir olması karmaşık sistemleri analiz etmek için büyük kolaylık sağlayacaktır

KAYNAKLAR

1. Somorjai, G. A., "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", *Wiley&Sons Inc.*, New York, 1-10 (1994).
2. Ballooch, M., Cardillo, M.J., Miller, D.R., and Stickney, R. E., " Molecular beam study of the apparent activation barrier associated with adsorption and desorption of hydrogen on copper", *Surf. Sci.*,46: 358-392 (1974).
3. Lombardo, S. J., and Bell, A. T., "A review of theoretical models of adsorption, diffusion, desorption, and reaction of gases on metal surfaces", Center for Advanced Materials, Lawrence Berkley laboratory, and Department of Chemical Engineering, University of California, *Berkeley*, CA 94720, USA 1-20 (1991).
4. Viswanathan, B., Sivasanker, S.,Ramaswamy,A.V.,"Catalysis-Principles and Applications", *Narosa Publ. House*, New Delhi, 1-26 (2002).
5. Somorjai, G. A., "Principles of Surface Chemistry", *Prentice-Hall International Inc.*, London, 228-234 (1972).
6. Shin, H. K., "Vibrational energy exchange between an oxygen molecule and an adsorbed hydrogen atom", *Chem. Phys. Lett.* 183: 135-144 (1991).
7. Jansen, A. P. J., "Compensating Hamiltonian method for chemical reaction dynamics", *J. Chem. Phys.* 94: 8444-8453 (1991).
8. Sexena, S. C., and Joshi, R. K., "Thermal Accomodation and Adsorption Coefficients of Gases", *Hemisphere*, New York, 345-356 (1989).
9. Trayanov, A.L., and Prisant, M.G., "Temperatur dependence of chlorine adsorption on argon surfaces in the zero coverage limit: A molecular dynamics study", *J. Chem. Phys.*, 94: 2352-2359 (1991).
10. Riley, M.E., and Diestler, D.J., " Energy transfer in the collision of an atom with a cold lattice ", *J. Chem. Phys.*,81: 6361-6370 (1984).
11. Grifalco, L.A., and Weizer, V.G., "Application of the Morse potential Function to cubic metals " *Phys.Rewiev*, 114: 687-691 (1959).
12. Ercolessi, Fruio,"Handbook of molecular Dynamics", International School for Advanced Studies (SISSA- ISAS).Springer College in Computational Physics, JCTP, *Trieste*, 1-23 (1997).
13. Doren, D. J., and Tully, J.C., "Precursor-Mediated Adsorption and Desorption : A Theoretical Analysis", *Langmuir*, 4: 256-264 (1988).

14. Petrova, N.V., Yakovkin, N.I., and Plushinskii, Y.G., "Simulation of the Adsorption of Simple Gases on Transition Metals", *Low Temp. Phys.* 31: 224-232 (2005).
15. Ree, J., Kim, Y. H., and Shin, H. K., "Dynamics of gas-surface interactions: Reaction of atomic oxygen with chemisorbed hydrogen on Tungsten", *J. Phys.Chem. A.*, 101: 4523-4534 (1997).
16. Bernasek, S: L: and Somorjai, G. A., "Molecular beam study of the mechanism of catalysed hydrogen-deuterium exchange on platinum single crystal surfaces", *J. Chem. Phys.*, 62: 3149-3158 (1975).
17. Laidler, K. J., "Chemical Kinetics", *Harper & Row*, New York ,1-32 (1987).
18. Rettner, C. T., Schweizer, E. K and Mullins, C. B., "Desorption and trapping of argon at a 2H-W(100) surface and a test of the applicability of detailed balance to a nonequilibrium system" *J. Chem. Phys.* ,90: 3800-3805 (1989).
- 19 Shin, H. K., "Adatom bond dissociation and H-O₂ bond formation in the reaction between an adsorbed hydrogen atom and an oxygen molecule: A trajectory dynamics study" *J. Chem. Phys.* 96: 3330-3338 (1992).
20. Song, Hui; Dai, Dongxu; Wu, Guorong; Wang, Chia Chen; Harich, Steven A.; Hayes, Michael Y.; Wang, Xiuyan; Gerlich, Dieter; Yang, Xueming; Skodje, R. T., "Chemical reaction dynamics of Rydberg atoms with neutral molecules: A comparison of molecular-beam and classical trajectory results for the H(n)+D₂->HD+D(n) reaction", *J. Chem. Phys.*,123: 4314-4318 (2005).
21. Schmidh, P. K., "Interaction of Hydrogen with a Pd (210)- and a Ni -(210) surface",Frankfur Univ. PhDThesis, *FU*, Berlin, 1-4 (2002).
22. Plummer, E. W., and Rhodin, T. N., "Atomic Binding of Transition Metals on Clean Single-Crystal Tungsten Surfaces", *J. Chem. Phys.*, 49: 3479-3486 (1968).
23. Hung, H. C., "Rotating vibrational energy transfer, dynamics of a rotating anharmonic four atom molecule", *J. Chem. Phys.*, 57: 5202-5207 (1972).
24. McDonald, J.D., and Marcus, R.A., "Classical trajectory study of collisional energy transfer in thermal unimolecular reaction dynamics", *J. Chem. Phys.*, 65: 2180-2189 (1976).
25. Hase, W.L., "Unimolecular and intramolecular dynamics: Relationship to potential energy surface properties", *American Chem. Soc.*, 90: 365-371 (1986).

26. Ree, J., Chang, K. S., Kim, Y. H., and Shin, H. K., "Formation hydroxyl radical from the hydrogen chemisorbed silicon surface by incident oxygen atoms", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24: 986-992 (2003).
27. Suzukova, H. , "A quasiclassical trajectory study of the energy transfer in CO₂-rare gas systems" ,*J. Chem. Phys.*, 68: 455-467 (1978).
28. Stace, J., and Murrell J.N., "Classical trajectory study of collisional energy transfer in thermal unimolecular reaction dynamics", *J. Chem. Phys.*, 68: 3028-3037 (1978).
29. Raff, L.M., "Theoretical investigations of translation-rotation energy transfer: (H₂, He) and (D₂, He) systems" , *J. Chem. Phys.*, 46: 520-534 (1967).
30. Ree, J., Kim, Y. H., and Shin, H. K., "Dynamics of H₂ formation on a graphite surfaces" , *Chem. Phys. Lett.*, 353: 368-378 (2002).
31. James, M.L., Smith, G.M., Walford, J.C., "Applied Numerical Methods: Digital Computation", *Wiley & Sons Inc.*, USA, 254-269 (1993).
32. Gear, C.W., "Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations" , *Prentice-Hall, Englewood Cliffs*, NJ, 214-259 (1971).
33. Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., and Teller, E., "Equations of state calculations by fast computing Machines", *Chem. Phys.*, 21: 1087-1093 (1953).
34. "MATH/LIBRARY, IMSL" , *Houston*, 1113-1117 (1989).
35. Rettner, C. T., "Dynamics of the direct reaction of hydrogen atoms adsorbed on Cu (111) with hydrogen atoms incident from the gas phase", *Phys. Rev. Lett.*, 69: 383-391 (1992).
36. Biener, J., Lang, E.; Lutterloh, C., Küppers, "Reactions of gas-phase H atoms with atomically and molecularly adsorbed oxygen on Pt(111)", *J. Chem. Phys.*, 116: 3063-3071 (2002).
37. Kim, Y. H., Ree, J., and Shin, H. K., "Direct reaction of gas-phase atomic hydrogen with chemisorbed chlorine atoms on a silicon surface", *J. Chem. Phys.*, 108: 9821-9834 (1998).
38. Blint, Richard J., "Calculation of the rate constant for the reaction of atomic hydrogen with molecular oxygen to form the free radical HO₂", *J. Chem. Phys.*, 73: 765-774 (1980).

39. Michelsen, H. A., Rettner, C. T., and Auerbach, D. J., in: Madix, R.J.(Ed.), Springer Series in Surface Science vol.34: *Springer-Verlag*, N.Y., 1-30 (1994).
40. Rendulic, K.D., and Wrinkler, A.,” Adsorption and desorption dynamics as seen through molecular beam techniques”, *Surf. Sci.* 299: 261 (1994).
41. Holloway, S., ” Dynamics of gas-surface reactions”, *Surf. Sci.*, 299: 656-671 (1994).
42. Rettner, C. T., and Auerbach, D. J., “Dynamics of the displacement of CO from Cu (111) by H-atoms incident from the gas phase”, *J.Chem. Phys* ,105: 8842-8848 (1996).
43. Ballooch, M., Cardillo, and Stickney, R. E.,” Detailed balancing and quasi-equilibrium in the adsorption of hydrogen on copper”, *Surf. Sci.***50**, 263-278 (1975).
44. Bunker, D.L.,”Classical Trajectory Methods”, *Meth. Comput. Phys.*, 10: 287-312 (1971).
45. Porter, R. N., “Classical Trajectory Methods in Molecular Collisions”, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 25: 317-322 (1974).
46. Porter, R. N., and Raff, L. M., “Classical Trajectory Methods in Molecular Collisions, in Modern Theoretical Chemistry”, edited by Miller, W. H., *Plenum Pres.*,N.Y.,1-55 (1976).
47. Doll, J. D.,”Monte Carlo Sampling Techniques and the Evaluation of Unimolecular Rate Constants”, *J. Chem. Phys.*, 74, 1074-1082 (1981).
48. Goldstein, H., “Classical Mechanics”, *Addison-Wesley Publishing Company*, Inc., NY, 300-400 (1980).
49. Rahman, A., Stillinger, F.H., “Molecular Dynamics study of liquid water”*J. Chem. Phys.*, 55, 3336-3342 (1971).
50. James, M.L., Smith, G.M., Wolford, J.C., Applied Numerical Methods for Digital Computation, *Harper Collins College Publishers*, NY, 1-50 Wiley & Sons (1993).
51. Dohle M., and Saalfrank P.,” Surface oscillator models for dissociative sticking of molecular hydrogen at non-rigid surfaces”, *Surf. Sci.* 373: 95-103 (1997).
52. Michelsen, H. A. Rettner, C. T., and Auerbach, D. J.,” On the influence of surface temperature on adsorption and desorption in the D₂/Cu(111) system”, *Surf. Sci.*, 272: 65-76 (1992).

53. Murphy, M. J., and Hodgson, A., "Adsorption and desorption dynamics of H₂ and D₂ on Cu (111)", *J. Chem. Phys.* 108: 4199-4123 (1998).
54. Bertino M. F., and Farias, D., "Probing gas-surface potential energy surfaces with diffraction of hydrogen molecules", *J. Phys.-Condens. Mat.*, 14: 6037-6048 (2002).
55. Kroes, G. J., "Six-dimensional quantum dynamics of dissociative chemisorption of H₂ on metal surfaces", *Prog. Surf. Sci.*, 60: 1-85 (1999).
56. Allen, M.P., and Tildesly, D.J., Computer Simulation of Liquids, Oxford Universty, *Oxford*, 86-123 (1987).
57. Calvert, J. B. and Amme, R. C., "Three-Dimensional Morse-Potential Calculation of Vibrational Energy Transfer: Application to Diatomic Molecules", *J. Chem. Phys.*, 45: 4710-4718 (1966).
58. Roberts, J. K., "The adsorption of Hydrogen on Tungsten", *Proc. R. Soc. London*, Ser.A. 152, 445-463 (1935).
59. Higuchi, I., , Ree, T., and Eyring, H., Adsorption Kinetics II. Nature of the Adsorption Bond, *J. Am. Chem. Soc.* 79:1330-1335 (1957).
60. Huber, K:P:, and Herzberg, G., "Constants of Diatomic Molecules", *Van Nostrand Reinhold*, New York, 323-387 (1979).
61. Shin, H. K., "Intramolecular dynamics of collisionally excited metal-ligand complexes in the energy localisation range", *J. Chem. Phys.*, 92: 5223-5233 (1990).
62. Kornweitz, H.,Persky, A., and Baer, M., "Quantum mechanical effect in the three dimensional low energy $D + H_2 \rightarrow HD + H$ reaction", *J. Chem. Phys.*, 94: 5524-5231 (1991).
63. AbuSalbi, N.,Kouri, D.J., Shima, Y., and Baer, M., "Fracture of polymer chains in extensional flow:", *J. Chem. Phys.*, 92: 2650-2655 (1985).
64. Dunning, T.H., Walch, S.P., Goodgame, M:M:, "Theoretical characterization of the potential energy curve for hydrogen atom addition to molecular oxygen", *J. Chem. Phys.*, 74: 3482-3490 (1981).
65. Dunning, T.H., Walch, S.P., Wagner, A. F., in Poential energy surfaces and dynamics calculations, edited by D. G. Truhlar, *Plenum New York*, 329-357. (1981).
66. Koizumi, H., Schatz, G. C., and Walch, S. P., "A coupled channel study of HN₂ unimolecular decay based on a global ab initio potential surface", *J. Chem. Phys.*, 95: 4130-4134 (1991).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BAYHAN, Ülkü
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 02.04.1964 / Adana
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 417 98 60
 Faks : ---
 e-mail : ubayhan@hacettepe.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	1997
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Fizik Öğretmenliği	1990
Lise	Adana Abdülkadir Paksoy Kız Lisesi	1981

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1991-2006	Hacettepe Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

- Ü. BAYHAN, M. SANCAR, "Ortaöğretim Öğrencilerinin Fizik Dersine Karşı Tutumları ve Korkuları Arasındaki İlişki", Sekiz Yıllık Eğitimde Fen ve Matematik Sempozyumu, Kültür Koleji, 6-7 Eylül 1998, İstanbul-Türkiye.
- Ü. BAYHAN, M. ÇİVİ, "Tungsten yüzeyine tutunmuş H Atomu ile CO Molekülünün Çarpışma Reaksiyonunda Adatom Bağının Kopma Olasılığı", TFD22 Türk Fizik Derneği Sempozyumu, 14-17 Eylül 2004, Bodrum-Türkiye.

3. Ü. BAYHAN, M. ÇİVİ, "Tungsten(110) yüzeyine tutunmuş H Atomu ile CO Molekülünün Çarpışma Reaksiyonunda Adatom Bağının Kopma Olasılığı", 12. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, 15 Kasım 2004.
4. Ü. BAYHAN, M. ÇİVİ ." A Classical Trajectory Study of The Adatom-Surface Bond Dissociation in The Collision Reaction Between an Adsorbed H Atom and an N₂ Molecule" 2005 Dünya Fizik Yılı Türk Fizik Derneği 23. Uluslararası Fizik Kongresi. 13-16 Eylül 2005 Muğla Ünivesitesi, Muğla Türkiye .
5. Ü. BAYHAN, M. ÇİVİ, "Tungsten(110) yüzeyine tutunmuş H Atomu ile O₂ Molekülünün Çarpışma Reaksiyonunda Adatom Bağının Kopma Olasılığı", 12. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, sayfa: 56, 18 Kasım 2005, Ankara .
6. Ü. BAYHAN, M. ÇİVİ, "Molecular Dynamics Simulation Using Gupta Potential Energy Function of "Superheated" small Ni_n Clusters", Balkan Physics Union 6, 22-26 August 2006, İstanbul.

Hobiler

Laboratuvar Deneyleri Tasarımı, Bilgisayar Simülasyonu, Fotoğrafçılık