

MOLEKÜL KRİSTAL/TOPAK YÜZEYİ ETKİLEŞMELERİ

Mustafa BÖYÜKATA

DOKTORA TEZİ

FİZİK

93493

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

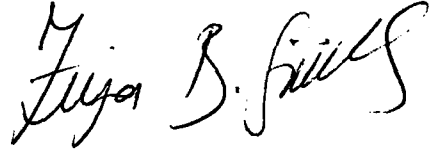
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Şubat 2000

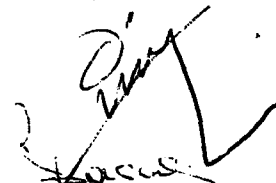
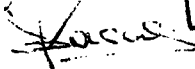
ANKARA

Mustafa BÖYÜKATA tarafından hazırlanan MOLEKÜL KRİSTAL/TOPAK YÜZEYİ ETKİLEŞMELERİ adlı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

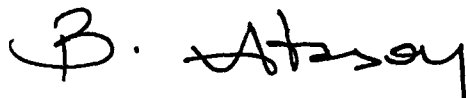


Doç. Dr. Ziya B. GÜVENÇ
Tez Yöneticisi

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

Başkan: Prof. Dr. Şakir Erhoç 
Üye : Doç. Dr. Ziya B. Güvenç 
Üye : Doç. Dr. Süleyman ÖZGELİK 
Üye : Doç. Dr. Mehmet Givi 
Üye : Doç. Dr. Ergün Kasap 

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



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	v
1. GİRİŞ	1
2. HESAPLAMA YÖNTEMİ ve ETKİLEŞME POTANSİYELİ	5
2.1. Giriş	5
2.2. Moleküler Dinamik Simülasyon Modeli	7
2.3. Etkileşme Potansiyel Enerji Fonksiyonları	8
2.4. Tahmin Et Düzelt (Predictor-Corrector) Algoritması	15
2.5. Hesaplanan Nicelikler	17
3. MOLEKÜL KRİSTAL YÜZEYİ ETKİLEŞMELERİ	19
3.1. Giriş	19
3.2. Potansiyel Enerji Yüzeylerinin Eşpotansiyel Eğrileri	22
3.3. Reaktif Kanal	32
3.3.1. D ₂ /Ni(100) sistemi	32
3.3.2. D ₂ /Ni(110) sistemi	39
3.3.3. D ₂ /Ni(111) sistemi	45
3.4. Yüzeylerin Karşılaştırılması	47
3.5. Saçılma Kanalı	51
3.5.1. Saçılma açılarının dağılımı	51
3.5.2. Asimptota erişme sürelerinin dağılımı	54

3.5.3. Molekölün titreşim ve dönme modlarının dağılımı	57
3.5.4. Elastik saçılmalar	67
4. MOLEKÜL TOPAK YÜZEYİ ETKİLEŞMELERİ	69
4.1. Giriş	69
4.2. Molekölün Parçalanarak Tutunma Olasılıkları	71
4.3. Tesir Kesitleri	77
4.3.1. Molekölün iç modlarının etkisi	77
4.3.2. Topak izomeri etkisi	81
4.3.3. Topak büyüklüğünün etkisi	85
4.3.4. Topak sıcaklığının etkisi	88
4.4. Bozunma Oranı Sabitleri	92
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR	102
EK	107
ÖZGEÇMİŞ	118

MOLEKÜL KRİSTAL/TOPAK YÜZEYİ ETKİLEŞMELERİ
(Doktora Tezi)

Mustafa BÖYÜKATA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2000

ÖZET

İki atomlu D_2 molekülü ile Ni kristal yüzeylerinin ve topaklarının etkileşimleri yarıklasik moleküler dinamik (MD) bilgisayar yöntemi kullanılarak çalışıldı. Yüzey topolojisini araştırmak için molekülün reaktif kanalda Ni(100), Ni(110) ve Ni(111) yüzeylerinin, tepe, köprü, merkez gibi özel noktaları üzerinde parçalanarak tutunma olasılıkları molekülün titreşim ve dönme modları ile öteleme enerjilerinin fonksiyonu olarak hesaplandı. Saçılma kanalından da bazı sonuçlar sunuldu. D_2+Ni_n ($n \leq 20$) çarpışma sistemi için parçalanarak tutunma olasılıkları, tesir kesitleri ve bozunma oran sabitleri hesaplandı. Sonuçlar deneysel çalışmalarla karşılaştırıldı. Molekülün titreşim ve dönme modları ile topak sıcaklığının etkisi tartışıldı. Buna ek olarak aynı hesaplamalar sıvı topak için de yapıldı.

Bilim Kodu : 404.03.01

Anahtar Kelimeler : Parçalanarak tutunma, Moleküler Dinamik, D_2 , Ni

Sayfa Adedi : 118

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Ziya B. GÜVENÇ

MOLECUL CRYSTAL/CLUSTER SURFASE INTERACTIONS**(Ph.D. Thesis)****Mustafa BÖYÜKATA****GAZİ UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****February 2000****ABSTRACT**

Interactions of diatomic D_2 molecule with Ni crystal surfaces and clusters were studied by using quasi-classical molecular dynamics (MD) simulation method. To investigate the surface topologies, dissociative chemisorption probabilities of the D_2 on the special sites, such as top, bridge, center etc., of Ni(100), Ni(110) and Ni(111) surfaces were computed in reactive channel as functions of ro-vibrational states and translation energies of the molecule. Some results in scattering channels were also presented. For D_2+Ni_n ($n \leq 20$) collision systems, chemisorption probabilities, cross sections and rate constants were calculated. The results were compared with experimental studies. Effects of ro-vibrational states of molecule and temperature of the clusters were discussed. In addition to this, the same calculations were also done for liquid cluster.

Science code : 404.03.01

Key Words : Chemisorption, Molecular Dynamics, D_2 , Ni

Page number : 118

Adviser : Doç. Dr. Ziya B. GÜVENÇ

TEŞEKKÜR

Bu tezin tamamlanması süresince, çalışmaların her aşamasında en az benim kadar emeği olduğunu düşündüğüm, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, deneyimlerinden faydalanarak bilimsel çalışma nosyonunu kazanmamı sağlayan tez hocam Doç. Dr. Ziya B. GÜVENÇ'e en samimi şükran duygularımı sunmayı bir borç bilirim. Çalışma masalarını dahi kullanmama müsaade eden, her fırsatta tartışmalarından ve önerilerinden istifade ettiğim kıymetli hocalarım Doç. Dr. Mehmet ÇİVİ ve Doç. Dr. Süleyman ÖZÇELİK ile Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü hocalarına teşekkürlerimi arz ederim. Ayrıca tezimle ilgili yapmış oldukları çok değerli kritikleri için Prof. Dr. Şakir ERKOÇ'a, katkılarından dolayı ABD Argonne Ulusal Laboratuvarı'nda araştırmalarını sürdüren değerli bilim adamı Julius JELLİNEK'e, birlikte çalıştığımız Perihan DURMUŞ'a, gruptaki diğer çalışma arkadaşlarıma ve bilgisayarla ilgili konularda yardımlarından dolayı Cem ÖZDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmada hesaplamaların bir kısmı TBAG-1362 nolu TÜBİTAK projesi ile alınan bilgisayar üzerinde yapılmıştır.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. D_2/Ni sisteminin PEY'nin parametreleri	11
Çizelge 2.2. D_2 molekülünün çeşitli titreşim-dönme ($v=0-3$, $j=0-20$) durumlarında sahip olduğu iç enerji değerleri (eV)	15
Çizelge 3.1. Yüzeylerdeki atom yoğunlukları ve atom sıraları arasındaki uzaklık	19
Çizelge 3.2. Molekülün yüzeylere yaklaşırken birincil dereceden gördüğü atomların sayısı	21
Çizelge 3.3. PEY'nin yüzey bölgelerine göre enerji bariyerleri ve minimum değerleri (eV)	31
Çizelge 4.1. $D_2(v,j)+Ni_9$ için hesaplanan bozunma oranı sabitleri	94
Çizelge 4.2. $D_2(v=0,j=0)+Ni_n$ ($n=8-12$) için $T=0K$ 'de hesaplanan bozunma oranı sabitleri	94
Çizelge 4.3. $D_2(v,j)+Ni_{11}$ ($T=0K$) için hesaplanan bozunma oranı sabitleri	95
Çizelge 4.4. $D_2(v,j)+Ni_{20}$ ($T=291K$) için hesaplanan bozunma oranı sabitleri	96
Çizelge 4.5. $D_2(v=0,j=0)+Ni_{20}$ (T) için hesaplanan bozunma oranı sabitleri	97
Çizelge 4.6. $D_2(v,j)+Ni_{19}$ ($T=2202K$) için hesaplanan bozunma oranı sabitleri	97

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Morse potansiyel enerji fonksiyonu	13
Şekil 2.2. Mlekülün (D_2) titreşim-dönme enerji seviyeleri	14
Şekil 3.1. Ni kristal (fcc) yüzeyleri	20
Şekil 3.2. D_2 molekülünün fcc Ni kristal yüzeyleri üzerindeki çarpma bölgeleri	21
Şekil 3.3. Önerilen PEY parametre setleri için Ni(100) yüzeyi üzerinde elde edilen olasılık değerlerinin deneyle karşılaştırılması	22
Şekil 3.4. D_2 /Ni(100) etkileşiminin eşpotansiyel eğrileri	24
Şekil 3.5. D_2 /Ni(110) etkileşiminin eşpotansiyel eğrileri	27
Şekil 3.6. D_2 /Ni(111) etkileşiminin eşpotansiyel eğrileri	30
Şekil 3.7. Ni(100) yüzeyinde $D_2(v=0, j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları	32
Şekil 3.8. $D_2(v=0, j)$ molekülünün Ni(100) yüzeyinin tepe noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları	34
Şekil 3.9. $D_2(v=0, j)$ molekülünün Ni(100) yüzeyinin köprü noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları	36
Şekil 3.10. $D_2(v=0, j)$ molekülünün Ni(100) yüzeyinin merkez noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları	38
Şekil 3.11. Ni(110) yüzeyinde $D_2(v=0, j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları	39
Şekil 3.12. $D_2(v=0, j)$ molekülünün Ni(110) yüzeyinin tepe noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları	41
Şekil 3.13. $D_2(v=0, j)$ molekülünün Ni(110) yüzeyinin kısa-köprü noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları	42
Şekil 3.14. $D_2(v=0, j)$ molekülünün Ni(110) yüzeyinin uzun-köprü noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları	44

Şekil 3.15. $D_2(v=0,j)$ molekülünün Ni(110) yüzeyinin merkez noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları	45
Şekil 3.16. Ni(111) yüzeyinde $D_2(v=0,j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları	46
Şekil 3.17. Nikel (100), (110) ve (111) yüzeylerinin tepe bölgelerinde $D_2(v=0,j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları	48
Şekil 3.18. Nikel (100), (110) ve (111) yüzeylerinin köprü bölgelerinde $D_2(v=0,j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları	49
Şekil 3.19. Nikel (100), (110) ve (111) yüzeylerinin merkez bölgelerinde $D_2(v=0,j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları	50
Şekil 3.20. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.1$ eV için saçılma açıları	51
Şekil 3.21. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.5$ eV için saçılma açıları	53
Şekil 3.22. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.8$ eV için saçılma açıları	53
Şekil 3.23. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.1$ eV için asimptota erişme süreleri	55
Şekil 3.24. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.5$ eV için asimptota erişme süreleri	55
Şekil 3.25. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.8$ eV için asimptota erişme süreleri	56
Şekil 3.26. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}\leq 0.15$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)	57
Şekil 3.27. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.20-0.50$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)	58
Şekil 3.28. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.20-0.50$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=1$)	59
Şekil 3.29. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.50-1.00$ eV	

için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)	60
Şekil 3.30. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.50-1.00$ eV	
için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=1$)	61
Şekil 3.31. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.50-1.00$ eV	
için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=2$)	62
Şekil 3.32. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.1$ eV için	
molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)	62
Şekil 3.33. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.5$ eV için	
molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)	64
Şekil 3.34. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.5$ eV için	
molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=1$)	65
Şekil 3.35. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.8$ eV için	
molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)	65
Şekil 3.36. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.8$ eV için	
molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=1$)	66
Şekil 3.37. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.8$ eV için	
molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=2$)	66
Şekil 3.38. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin elastik	
saçılma kanalı	68
Şekil 4.1. D_2+Ni_n çarpışma sistemi için kullanılan	
topakların geometrileri	70
Şekil 4.2. $D_2(v=0, j=0)+Ni_9(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma	
olasılıklarının impakt parametresi ile değişimi	72
Şekil 4.3. $D_2(v=0, j=0)+Ni_{11}(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma	
olasılıklarının impakt parametresi ile değişimi	73
Şekil 4.4. $D_2(v=0, j=0)+Ni_{20}(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma	
olasılıklarının impakt parametresi ile değişimi	74
Şekil 4.5. $D_2(v=0, j=0)+Ni_{11}(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma	
olasılıklarının öteleme enerjisi ile değişimi	75

Şekil 4.6. $D_2(v=0, j=10) + Ni_{11}(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma olasılıklarının öteleme enerjisi ile değişimi	76
Şekil 4.7. $D_2(v=1, j=0) + Ni_{11}(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma olasılıklarının öteleme enerjisi ile değişimi	77
Şekil 4.8. $D_2(v, j) + Ni_{20}(T=0K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri	78
Şekil 4.9. $D_2(v=0, j) + Ni_{20}(T=291K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri	79
Şekil 4.10. $D_2(v=1, j) + Ni_{20}(T=291K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri ..	80
Şekil 4.11. $D_2(v=2, j) + Ni_{20}(T=291K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri ..	81
Şekil 4.12. $D_2(v=0, j) + Ni_9(\text{İzomer-I } T=297K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri	82
Şekil 4.13. $D_2(v, j=0) + Ni_9(\text{İzomer-I } T=297K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri	83
Şekil 4.14. $D_2(v, j) + Ni_9(\text{İzomer-II } T=298K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri	84
Şekil 4.15. $D_2(v=0, j=0) + Ni_9(\text{İzomer-I ve II})$ için tesir kesitlerinin karşılaştırılması	85
Şekil 4.16. $D_2(v=0, j=0) + Ni_n(n=8-12 \text{ } T=0K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri	86
Şekil 4.17. $D_2(v=0, j=0) + Ni_n(n=8-10 \text{ } T=297K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri	87
Şekil 4.18. $D_2(v=0, v=0) + Ni_{19}(T)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri ..	88
Şekil 4.19. $D_2(v, j) + Ni_{19}(T=2202K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri ..	90
Şekil 4.20. $D_2(v=0, j) + Ni_{19}(T=2202K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri ..	91
Şekil 4.21. $D_2 + Ni_n (n \leq 20)$ için bozunma oranı sabitleri	93

1. GİRİŞ

Teorik ve deneysel çalışmaların yanında, hızlı bilgisayarların çıkması ile bilgisayar simülasyonu için gerekli sayısal hesaplamaların yapılabilmesi, bilgisayar tabanlı hesaplamalara yönelimi artırmıştır. Bu tip hesaplamalar deneysel ölçümlerin yapılamadığı durumlarda, güvenilir verilerin hesaplanmasını sağladığı gibi, teorik modellerin geliştirilmesinde ve uygulanmasında da önemli bir yer tutmaktadır. Bilgisayara dayalı çalışmaların yapıldığı ve geliştirildiği yeni bilim dallarının ortaya çıkmasının yanında, Fizik, Kimya ve Yüzey Bilimi gibi pek çok alanda disiplinler arası çalışmalar da bu sayede artmış ve farklı disiplinlerde çalışan araştırmacıların ilgilerini ortak konulara yönlendirmiştir.

Kimyasal tepkime dinamiğine moleküler dinamik bir yaklaşımın esas amacı, temel prensiplerden kimyasal tepkime oranını hesaplayabilmek ve anlayabilmektir; yani çekirdek hareketi için verilen özel bir etkileşme potansiyeli ile sistemin hareket denklemlerini çözerek, asıl tepkime işlemi için olasılıkları, tesir kesitlerini ve bozunma oranlarını elde edebilmektir. Bu güne kadar bu amaç çok az tepkime için gerçekleştirilebildi. Bunun sebebi Born-Oppenheimer yüzeyinin tamamen belirlenmesindeki ve Schrödinger hareket denkleminin çözümündeki zorluklardır. Bu yüzden moleküler seviyede kimyasal reaktivitenin anlaşılmasının çoğu model potansiyel enerji yüzeylerinin, dinamik yaklaşım yöntemlerinin (klasik mekanik gibi) veya çeşitli istatistiksel kabuller ve modellerin çözülmesiyle ortaya konmaktadır. Günümüzde bu araştırma alanı çok aktif bir durumdadır[1].

Mikrosistemlerin bilgisayar ortamında incelenmesi, genellikle teorik modellerin sayısal çözümlerinin yapılması yada gerçek olayların sanal olarak düşünülmesi temeline dayanmaktadır[2,3]. Serbestlik derecesi büyük olan karmaşık sistemlerin deneysel olarak incelenmesi hem teknik açıdan çok zor ve hemde ekonomik açıdan pahalı olmaktadır. Bugünkü şartlarda bu tür deneylerin bilgisayar ortamında yapılabilmesi mümkündür. Bu maksatlarla atom ve moleküller üzerinde yapılan çalışmalar sonucu, Moleküler Dinamik (MD), Monte Carlo (MC) gibi yöntemler geliştirilmiştir[2-4].

Uygun deneysel ve *ab initio* sonuçlarını içeren yarı deneysel güvenilir potansiyel enerji yüzeylerini gaz fazı tepkimeleri için hazırlamak mümkündür. Toplam tepkime oranları için çok boyutlu potansiyel enerji yüzeyi ile klasik yolak (trajectory) bilgisayar hesaplamaları yapılmaktadır fakat tesir kesitleri için güvenilirliği düşüktür. Sonuçta ölçülebilir nicelikler için potansiyel enerji yüzeyindeki bilgilerin çıkartılmasında, klasik yolak çalışmaları önemli teorik bir yöntem olmuştur. Geçerli bilgilerin az olduğu geniş sistemler için geçiş durumu kavramlarını kullanmak mümkündür. Burada sadece geometriler üzerindeki bilgi ve geçiş durumundaki frekanslara ihtiyaç vardır. Çözeltideki tepkimeler için dielektrik tepki ve Brownian hareketi gibi teoriler üzerine kurulu dinamik yaklaşımlar kullanılabilmektedir. Difüzyon işlemi, sürtünme etkileri ve dielektrik sönümlerinin etkilerine bağlı dinamik yaklaşımlar da vardır[1].

Molekül yüzey etkileşimleri uzun süredir çalışılmaktadır[5-40]. Son yıllarda ise hem deneysel hem de teorik çalışmalar yoğunluk kazanmış durumdadır. Literatürde Cu[15], Pd[38], Al[37], Ni[22], Pt[31] gibi çeşitli metal yüzeylerinin ve topaklarının moleküllerle etkileşimleri üzerine çalışmalara sıkça

rastlanmaktadır. Hidrojen ve Döteryum moleküllerinin Nikel yüzeyleriyle etkileşimi dikkat çekici sistemlerdendir [9,14,22,27]. Maalesef elde edilen sonuçlarda çelişkiler bulunmaktadır[20]. Molekülün yüzeyle etkileşiminde, molekülün parçalanarak yüzeyde tutunma olasılıklarının geliş açısına ve molekülün iç enerji durumlarına bağlılığı, parçalanma mekanizması hakkında geçerli bilgiler veren niceliklerdendir. Molekülün iç enerji durumlarına bağlı olarak yapılan hesaplar sonucunda elde edilen bu olasılıkların, bu yönde yapılabilecek deneysel çalışmalar ile karşılaştırılabilmesi son derece faydalı olacaktır. Bu karşılaştırma teorik modelde kullanılan potansiyel enerji yüzeyinin geçerlilik derecesini gösterecektir.

Molekül kristal yüzeyi etkileşimleri üzerine yapılan çalışmalar, yüzey karakteristiklerini belirlemek ve etkileşme mekanizmaları altında yatan fiziksel olayları anlamak açısından da çok önemlidir. Bu konuda yapılan deneysel çalışmaları destekleyen ve deneysel verilerin ışığında yapılacak sayısal hesaplamalar, etkileşimleri tanımlayan potansiyel ifadelerinin elde edilmesi ve düzeltilmesi konularında önemli rol oynayacaktır.

Bu amaçla, seçtiğimiz D_2 molekülünün Ni-yüzeyleri ve Ni-topakları (cluster) ile etkileşimleri bu tezde çalışılmaktadır. Bu çarpışma sistemleri yarı klasik moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile incelendi. Sistemdeki molekül atomları (D-D) ve molekül-yüzey/topak arasındaki etkileşimler LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) [27,42] potansiyel fonksiyonları ile, topak atomları arasındaki etkileşimler ise “Embedded Atom” enerji fonksiyonu [41] ile tanımlanmıştır. Sayısal çözümünde tahmin et-düzeltil (Predictor-corrector) algoritması kullanıldı. Molekül-yüzey çarpışması için Nikel kristalinin düşük indeksli hareketsiz

atomlardan oluşan (100), (110) ve (111) yüzeyleri dikkate alındı. Molekül değişik dönme ve titreşim modlarında yüzey üzerinde seçilen tipik bazı özel noktalara, yüzeylerin normalleri doğrultusunda 1.0 eV'tan düşük öteleme enerjileri ile gönderildi. Sistem üzerinde reaktif ve saçılma kanalları incelendi. Molekln parçalanarak yüzeyde kalma olasılıkları ve saçılma kanalı ile ilgili bazı nicelikler elde edildi. Bu yolla molekülün iç enerji durumlarının ve yüzeyin farklı bölgelerinin reaktiviteye etkileri araştırıldı. Benzer hesaplamalar molekül-topak etkileşmeleri için de yapıldı. Çalışmanın bu kısmında 20 ve daha az sayıda atomdan meydana gelen çeşitli topakların D₂ molekülü ile reaksiyonlarına bakıldı. Parçalanarak topak üzerine yapışma olasılıkları, tesir kesitleri ve bozunma oran sabitleri gibi çeşitli fiziksel nicelikler hesaplandı ve bu niceliklerin topak sıcaklığına ve izomerlere bağlılığı gibi durumlar incelendi. Tezin ilgili bölümlerinde daha ayrıntılı bilgi verilecektir.

İkinci bölümde, kullanılan potansiyel ve hesaplama yöntemi üzerinde durulacaktır. nc ve dördüncü bölümlerde ise sırası ile, D₂ molekülünün Nikel yüzeyleri ile ve topak yüzeyleri ile etkileşmelerinden elde edilen sonuçlar sunulacak ve karşılaştırılacaktır. Son bölümde ise yapılan bu çalışma ile varılan sonuçlar değerlendirilecektir.

2. HESAPLAMA YÖNTEMİ ve ETKİLEŞME POTANSİYELİ

2.1. Giriş

Bu bölümde çalışmada kullanılan hesaplama yöntemi ve teorik alt yapı hakkında temel bilgiler verilecektir. Simülasyon modeli olarak çok parçacıklı sistemlerin hareket denklemlerini sayısal olarak çözümleyen Moleküler Dinamik yöntem kullanıldı [2-4]. Sistemde D-Ni ve D-D etkileşmelerin içeren LEPS [27,42] ve Ni-Ni etkileşimi için “Embedded Atom” potansiyel [41] enerji yüzeyleri kullanıldı. Molekülün dönme ve titreşim modlarını dikkate alarak, hesaplamalar yarıklasik bir yaklaşımla yapıldı.

Simülasyon çalışmaları teori ve deneysel çalışmaların her ikisine de dönük olarak destekleyici olması açısından, bilimsel çalışmalarda önemli bir yer tutmaktadır. Fiziksel problemlerin incelenmesinde modelin kurulması, geliştirilmesi, sonuçların elde edilmesi ve değerlendirilmesi teorik çalışmanın adımlarıdır. Teorik model, sisteme uygulanarak fiziksel nicelikler hesaplanır. Özellikle karmaşık sistemlerin çözümünde çok önemli bir yer tutmaktadır. Deneysel ve çeşitli teorik çalışmalardan elde edilen bazı fiziksel niceliklere uyarlanarak hazırlanan etkileşme modelleri sayesinde, karmaşık sistemler gelişmiş bilgisayarlar ile incelenebilmektedir. Monte Carlo (MC) ve Moleküler Dinamik (MD) bu amaçla en çok kullanılan yöntemlerdir [2].

Bilgisayar simülasyonu açısından sıvı-halin özelliklerine dönük hesaplamalar zor bir problemdir. Gaz ve katı duruma kıyasla sıvı hali iyi tanımlayan basit modeller bulunmamaktadır. Gaz halinde, etkileşmeyen ideal gaz iyi bir modeldir. Kristal simülasyonlarından katı halin doğası hakkında pekçok bilgi edinilebilmektedir. 1950’lerde MC [43] ve MD [44] temel iki simülasyon yöntemi olarak ortaya kondu. Periyodik sınır şartları ve etkileşme

potansiyellerinin düzeltilmesi gibi temel teknikler daha o zamanlarda geliştirilmiştir. İlk MD simülasyon olarak Alder ve Wainwright'ın [44] katıküre (hard-sphere) çalışmalarındaki uygulamaları kabul edilmektedir. Beklenmedik sonuçların elde edilmesi çok cisim problemlerine dönük sayısal yaklaşımları gerekli kılmıştır. Vineyard [45] kristalde radyasyon hasarı çalışması ile malzeme biliminde ilk kez simülasyon çalışmasını yapmıştır. Sıvıların özelliklerine dönük Rahman'ın [46] Lennard-Jones sıvısı çalışması bir köşetaşı niteliğindedir. Verlet [47] Lennard-Jones sisteminin faz diyagramlarını tayin etmiştir. Bu çalışma ile MD simülasyonda kullanılan ve Verlet algoritması diye adlandırılan sayısal integrasyon yöntemini ortaya koymuştur. Yönelimleri değiştiren bir çalışma ise 1970'li yılların başında Rahman ve Stillinger[48] tarafından su simülasyonu ile ilgilidir. Hedefleri basit modellerden daha gerçekçi modellere yönlendirmiştir. Bu çalışmada su için deneysel potansiyel kullandılar, fakat moleküllerin etkileşimleri daha çok moleküler orbital hesaplamalarla belirlendi. Çalışmalarında kullandıkları önemli bir başka integrasyon yöntemi olan tahmin et düzelt (predictor-corrector) [49,50] algoritmasıdır. 1980'li yıllar MD yöntem için bir evrimleşme dönemi olmuştur. Pek çok yeni algoritmalar sunulmuştur. Bu çalışmaları üç ayrı katagoride gruplandırmak mümkündür; (i) alışlagelmiş mikrokantonik topluluklardan farklı sabit sıcaklıkta ve basınçtaki toplulukların simülasyonu, (ii) dengede olmayan MD yöntem, (iii) *ab initio* MD yöntem (Car-Parrinello yöntemi). Bu çalışmaların ortak özelliği, klasik mekanikteki hareket denklemlerini daha düzgün çözebilen yöntemler geliştirmeye dönük değişiklikler içermeleridir. Bu tip değişiklikler bilgisayar simülasyonlarını farklı durumlara adapte etmeye imkan sağlamıştır [51].

2.2. Moleküler Dinamik Simülasyon Modeli

Deterministik bir model olan Moleküler Dinamik yöntem [2-4,51], N sayıda atomdan meydana gelmiş sistemlerin dinamik özelliklerini incelemeye kullanılır. Toplam enerjisi korunan sistemi oluşturan parçacıkların klasik hareket denklemlerinin sayısal çözümlerini içermektedir. Zamana bağlı olarak parçacıkların konum, hız ve yönelimlerini verir. Etkileşme potansiyellerinin bilinmesi ile parçacıklar üzerine etkiyen kuvvetler hesaplanır. Sonra topluluk için bir Δt zaman adımında (molekül ve atom simülasyonlarında genellikle bu zaman adımı 10^{-16} - 10^{-14} s mertebesinde) Newton denklemi çözülerek simülasyon gerçekleştirilir. Çok sınırlı bu kısa zaman adımı öncesinde ve sonrasında i inci parçacığın x_i koordinatları ve v_i hızları bulunabilir;

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

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

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

Çok parçacıklı sistemlerin hareket denklemlerinin çözülmesi $6N$ boyutlu faz uzayında sistemin yörüngesini ve bu sayede de sistemin yapısal ve dinamik özelliklerini elde etmemizi sağlar. Bu tip sistemlerin klasik çözümlerinde Newton, Lagrange ve Hamilton hareket denklemleri kullanılmaktadır [52]. MD çalışmalarda iyi sonuç alabilmek için uygun hareket denkleminin seçimi önemlidir [3]. MD ve MC teknikleri için mikrokanoik, kanonik, izotermal-izobarik ve aşırı kanonik gibi çeşitli türlerde istatistik topluluklar bulunmaktadır. Bu çalışmada sistemin sabit toplam enerji ve hacimde

tutulduğu mikrokronik topluluk için uygulanan Hamilton denklemi kullanıldı;

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

Burada m parçacığın kütlesidir. Sistemin hareket denklemleri ise,

$$m \frac{dr_i}{dt} = p_i \quad (2.4)$$

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

olur. Burada $V(r_{ij})$ sistemin etkileşme potansiyelidir. Simülasyonda molekülün başlangıç şartları (koordinat ve momentumu) Porter-Raff-Miller (PRM) yaklaşımı ile belirlenmiştir [56]. Bu yaklaşım ayrıntılı olarak EK'te verilmiştir.

2.3. Etkileşme Potansiyel Enerji Fonksiyonları

Etkileşim potansiyeli sistemi tam olarak tanımlayabilmelidir. Geçiş metalleri ile ilgili gerek yüzey ve gerekse topak sistemleri çalışmalarında doğru ve kesin bir potansiyelin belirlenmesi hayli zordur. Bu amaçla üretilen pekçok potansiyel ifadesinden literatürde sıkça rastlananların başlıcaları Buchingham, Gupta, Stillinger-Weber, Tersoff, Lennard-Jones, Morse, Mie, LEPS v.b. potansiyelleridir [27,53,54]. Atomik ölçekte incelenen bir problem için atomlar arasındaki kuvvetlerin bilinmesi gerekmektedir. Bu da Potansiyel Enerji Fonksiyonunun (PEF) uzaklığa göre türevi ile tanımlanır. Atomlar arası r uzaklığının fonksiyonu olarak ortaya konulan potansiyel enerji, moleküler yapının tanımlanması açısından oldukça önemlidir. Kullanılan Hamiltonyen denkleminin çözümü ile atom veya moleküler sistemin enerjileri bulunur.

Atomlar arasındaki mesafe denge durumunda iken potansiyel minimum değere sahiptir (Şekil 2.1). Mesafe sonsuza giderken potansiyel sıfıra yaklaşır. Mesafe sıfıra yaklaşırken ise kuvvet iticidir ve potansiyel sonsuza gider. Sadece iki cisim etkileşimi üzerine kurulmuş yarı deneysel potansiyel ifadeler metaller için iyi sonuçlar vermemektedir. Molekül-yüzey etkileşme sistemi (D₂/Ni) için kullandığımız LEPS potansiyel ifadesi, D-D ve D-Ni etkileşmelerini içermektedir [27];

$$V(X_A, X_B, \{X_C\}) = Q_{A,B} + Q_{A,C} + Q_{B,C} - \left[J_{A,B} (J_{A,B} - J_{A,C} - J_{B,C}) + (J_{A,C} + J_{B,C})^2 \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

burada Q ve J Coulomb ve değiş-tokuş integralleridir. Alt indisler; (A,B) molekülün iki atomunun, (A,C) A atomu ile katı yüzey arasındaki ve (B,C) de B atomu ile yüzey atomu arasındaki etkileşmeleri göstermektedir. Yüzeyi hareketsiz aldığımız için bu kısımda Ni-Ni etkileşmesi için herhangi bir potansiyel ifadesini kullanmaya gerek yoktur. Sistemin Potansiyel Enerji Yüzeyindeki (PEY) terimlerin açık biçimleri ve aralarındaki ilişkiler şöyledir [27]:

$$Q_{A,B} + J_{A,B} = D_e \{ \exp[-2\alpha_e(R - R_e)] - 2 \exp[-\alpha_e(R - R_e)] \} \quad (2.7)$$

$$Q_{A,B} - J_{A,B} = \left[(1 - \Delta_{A,B}) D_e / 2(1 + \Delta_{A,B}) \right] \{ \exp[-2\alpha_e(R - R_e)] - 2 \exp[-\alpha_e(R - R_e)] \} \quad (2.8)$$

$$R = |x_A - x_B| \quad (2.9)$$

$$Q_{A,C} + J_{A,C} = V_r - V_a \quad (2.10)$$

$$Q_{A,C} - J_{A,C} = [(1 - \Delta_{A,C}) / 2(1 + \Delta_{A,C})](V_r + V_a) \quad (2.11)$$

$$V_r = D_H \exp[-2\alpha_H(r_s - r_H)] + \sum_{K=1}^N D_2 \exp[-2\alpha_2(R_{AK} - r_2)] \quad (2.12)$$

$$V_a = 2D_H \exp[-\alpha_H(r_s - r_H)] + \sum_{K=1}^N 2D_2 \exp[-\alpha_2(R_{AK} - r_2)] \quad (2.13)$$

$$R_{AK} = |x_A - x_K| \quad (2.14)$$

$$r_s = [3 / 4\pi n(x_A)]^{1/3} \quad (2.15)$$

$$n(x_A) = \sum_{K=1}^N N_{4s} n_{Ni}(R_{AK}) \quad (2.16)$$

$$n_{Ni}(r) = 1.26376 \exp(-2.53r) \quad (2.17)$$

R_{AK} , molekül ve yüzey/topak atomu arasındaki uzaklığı göstermektedir. Burada x_A , x_B ve x_K atomların konum vektörleridir. PEY içerisindeki parametrelerin değerleri Çizelge 2.1'deki gibidir. Burada PEY-I ve PEY-II şeklinde iki ayrı parametre seti sunulmaktadır. Bunlar Raghaven ve arkadaşları tarafından önerilen setlerdir[27]. İlk seti yüzey etkileşimleri için ikinci seti ise topak etkileşimleri için önermişler. Fakat II. setin yüzey için daha iyi sonuç verdiği ve bu sette bazı parametrelerin değişmiş şeklinin topak için daha doğru sonuç verdiğini gördük. Bu yüzden ikinci seti yüzey için de kullandık.

Molekül-topak etkileşme sistemi (D_2/Ni_n) için kullandığımız PEF ifadesi aşağıda verildiği şekildedir;

$$V = V_{EA} + V_{LEPS} \quad (2.18)$$

Çizelge 2.1. D₂/Ni sisteminin PEY'nin parametreleri*

	PEY-I	PEY-II
D-D terimleri:		
D _e (eV)	4.745	4.745
α _e (Å ⁻¹)	1.943	1.943
R _e (Å)	0.741	0.741
Δ _{D,D}	0.0	0.0
D-Ni terimleri:		
D _H (eV)	1.8	1.8
α _H (Å ⁻¹)	0.588	0.588
r _H (Å)	2.387	2.387
D ₂ (eV)	0.2	0.18
α ₂ (Å ⁻¹)	2.111	1.701
r ₂ (Å)	1.975	2.063
Δ _{D,Ni}	0.2	0.2
N _{4s}	0.3	1.0

* Ref. [27].

burada ikinci terim yukarıda açıkladığımız LEPS potansiyel ifadesidir. Birinci terim ise Ni atomları arasındaki etkileşmeyi tanımlayan “Embedded Atom” modelidir. Geçiş metalleri için güvenilir bir potansiyeldir [41];

$$V_{EA} = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] \quad (2.19)$$

Bu fonksiyon içerisindeki F_i elektron yoğunluğunun fonksiyonu olan ‘embedding’ enerjisidir. Bu enerji (F_i) elektron yoğunluğu ve $\phi_{ij}(r_{ij})$ değerleri elde edildikten sonra, bu değerler kullanılarak sayısal olarak hesaplanmaktadır [41]. Elektron yoğunluğu ise;

$$\bar{\rho}_i = \sum_{i \neq j} \rho_j^a(r_{ij}) \quad (2.20)$$

burada ρ_j^a

$$\rho_j^a(r_{ij}) = r_{ij}^6 \left[e^{-\beta r_{ij}} + 512 e^{-2\beta r_{ij}} \right] \quad (2.21)$$

ile ifade edilmiştir. Fonksiyondaki ikili etkileşimi tanımlayan $\phi_{ij}(r_{ij})$ ise Morse potansiyelidir,

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = D_e \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha(r_{ij} - r_e) \right] \right\}^2 - D_e \quad (2.22)$$

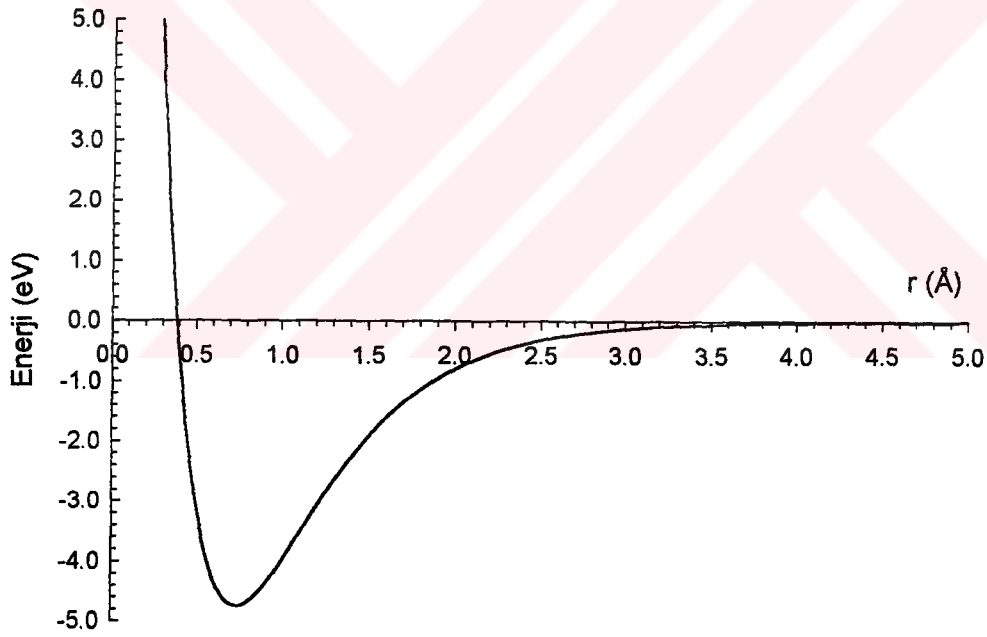
Burada r_e iki atomun dengede olduğu andaki mesafe, D_e bu denge durumundaki potansiyelin en düşük olduğu değer ve α ise harmonik kuvvet sabiti ile ilgili Morse parametresidir [27]. Molekül atomları arasındaki ikili etkileşme için Morse potansiyel enerji fonksiyonun grafiği Şekil 2.1’de görülmektedir. Maksimum etkileşme mesafesi 4.0 Å civarındadır. Topak atomları arasındaki etkileşme için kullandığımız bu ‘embedded atom’ fonksiyonu için Voter [41] tarafından önerilen parametreler kullanılmıştır. Potansiyelin Ni-Ni etkileşme mesafesi 4.8 Å civarındadır.

Molekülün titreşim ve dönme (v,j) modlarının değişimi ile sahip olduğu enerji seviyeleri Şekil 2.2’de ve değerleri ise Çizelge 2.2’de görüldüğü gibidir. Molekülün v=0 titreşim ve j=10 dönme durumunda olduğu zaman sahip olduğu enerji, v=1, j=0 durumundaki enerji değerinden daha yüksektir. Şekil 2.2’ye bakıldığında (v=0, j=10) durumundaki enerji (v=1, j=0) ve (v=1, j=1) durumundaki enerjilerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

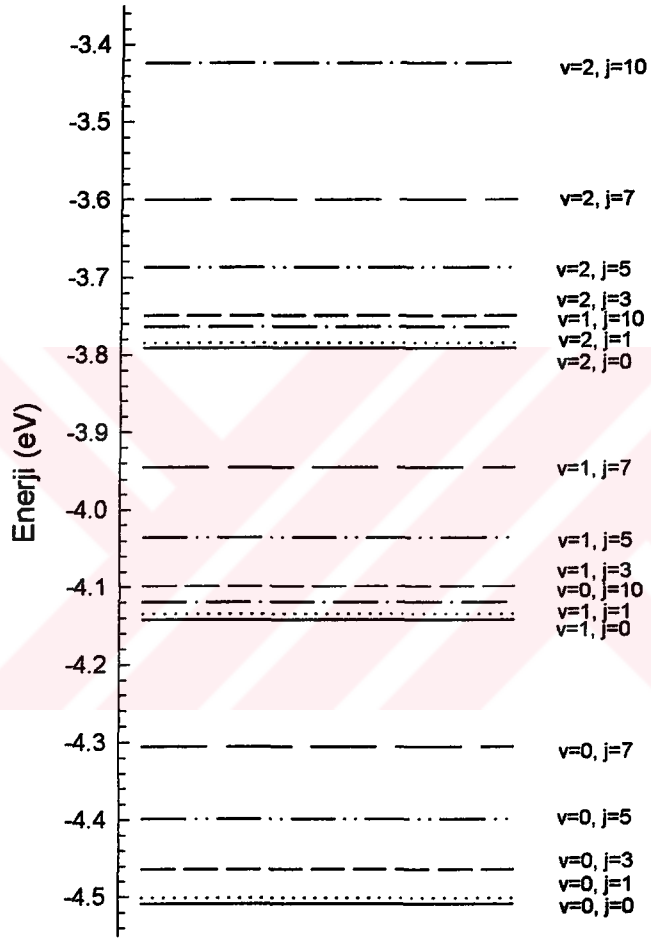
Topağın başlangıç sıcaklığı T ile kinetik enerjisi E_k arasındaki ilişki ise,

$$T = \frac{2 \langle E_k \rangle}{(3n-6)k} \quad (2.23)$$

ifadesi ile elde edilmektedir. Burada k Boltzmann sabitidir.



Şekil 2.1. Morse potansiyel enerji fonksiyonu



Şekil 2.2. Molekülün (D_2) titreşim-dönme enerji seviyeleri

Çizelge 2.2. D₂ molekülünün çeşitli titreşim-dönme ($v=0-3$, $j=0-20$) durumlarında sahip olduğu iç enerji değerleri (eV)

Dönme Modu (j)	Titreşim Modu (v)			
	0	1	2	3
0	-4.5071	-4.1410	-3.7903	-3.4552
1	-4.4997	-4.1338	-3.7833	-3.4484
2	-4.4850	-4.1194	-3.7694	-3.4348
3	-4.4630	-4.0980	-3.7485	-3.4146
4	-4.4338	-4.0696	-3.7209	-3.3877
5	-4.3976	-4.0344	-3.6866	-3.3544
6	-4.3546	-3.9925	-3.6459	-3.3148
7	-4.3048	-3.9441	-3.5989	-3.2692
8	-4.2487	-3.8895	-3.5458	-3.2177
9	-4.1864	-3.8290	-3.4871	-3.1606
10	-4.1183	-3.7628	-3.4228	-3.0983
11	-4.0447	-3.6914	-3.3535	-3.0312
12	-3.9661	-3.6150	-3.2795	-2.9594
13	-3.8827	-3.5342	-3.2011	-2.8836
14	-3.7951	-3.4493	-3.1189	-2.8041
15	-3.7037	-3.3608	-3.0334	-2.7215
16	-3.6091	-3.2693	-2.9450	-2.6361
17	-3.5118	-3.1753	-2.8542	-2.5487
18	-3.4124	-3.0794	-2.7618	-2.4598
19	-3.3116	-2.9822	-2.6683	-2.3699
20	-3.2099	-2.8843	-2.5743	-2.2798

2.4. Tahmin Et Düzelt (Predictor-Corrector) Algoritması

Bilgisayar simülasyonları, diferansiyel ve integral denklemlerinin sayısal yöntemlerle çözülmesine dayanır. İncelenen sistem hakkında MD yöntemi 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. Sayısal çözüm yöntemleri ile ilgili geniş bilgiler içeren pek çok sayısal

analiz ve yöntem kitapları bulmak mümkündür[55]. 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 MD 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 MD yöntemin 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;

$$r^p(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (2.24)$$

$$v^p(t + \Delta t) = v(t) + \frac{dv(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 v(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 v(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (2.25)$$

$$a^p(t + \Delta t) = a(t) + \frac{da(t)}{dt} \Delta t + \dots \quad (2.26)$$

$$b^p(t + \Delta t) = b(t) + \dots \quad (2.27)$$

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 MD 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.

2.5. Hesaplanan Nicelikler

Molekülün gerek yüzeye gerekse topak ile etkileşiminde, hedef üzerinde parçalanarak kalma olasılıkları hesaplandı. Başlangıçta sabit titreşim ve dönme (v,j) modlarına sahip molekülün belli bir çarpışma enerjisi (öteleme enerjisi, E_{tr}) ile yüzeye geldiği zaman rast gele seçilmiş $N=1000$ yolak üzerinden olasılık hesabı yapıldı. Aynı hesaplamalar topak için $N=500$ farklı yolak üzerinden yapıldı. Molekülün yüzeyde parçalanarak tutunma olasılığı, reaksiyona uğrayan $\tilde{N}_{v,j,T}(b, E_{tr})$ moleküllerinin toplam yolak N sayısına oranından,

$$P_{v,j,T}(b, E_{tr}) = \frac{\tilde{N}_{v,j,T}(b, E_{tr})}{N} \quad (2.28)$$

hesaplandı [27,42]. Burada b etki (impact) parametresidir ve molekülün hedefe çarpma yolu ile ilgilidir. D_2/Ni yüzey çarpışmasında molekül yüzeyin normali doğrultusunda geldiği için $b=0$ dır. Fakat topak üzerine gelirken bu değer sıfırdan, parçalanarak tutunma olayının bittiği topak yüzeyi kesitinden

daha büyük değere kadar değiştirildi ve her bir etki parametresi için hesaplamalar tekrarlandı. Sabit çarpışma enerjisi için etki parametresinin fonksiyonu olarak elde edilen bu olasılık değerleri kullanılarak da molekül-topak sisteminde tesir kesiti hesabı yapıldı[1]. D_2+Ni_n sisteminin tesir kesitini veren ifade [27],

$$\sigma_{v,j,T}(E_{ir}) = 2\pi \int_0^{b_{max}} P_{v,j,T}(b, E_{ir}) b db \quad (2.29)$$

dir. İfadedeki b_{max} değeri bahsettiğimiz reaksiyonun gerçekleşme olasılığının sıfır olduğu durumdur. Hesaplanan bu tesir kesitleri kullanılarakta D_2+Ni_n sistemi için bozunma oran sabiti [27],

$$\kappa(T) = \pi\mu(2 / \pi\mu kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma_{v,j,T}(E_{ir}) E_{ir} \exp(-E_{ir} / kT) dE_{ir} \quad (2.30)$$

bulunur. Eşitlikteki μ sistemdeki bütün parçacıklar üzerinden indirgenmiş kütledir. Sıcaklık değeri $T=298K$ (oda sıcaklığı) olarak alındı.

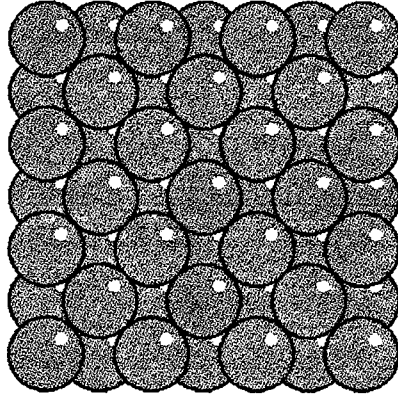
3. MOLEKÜL KRİSTAL YÜZEYİ ETKİLEŞMELERİ

3.1. Giriş

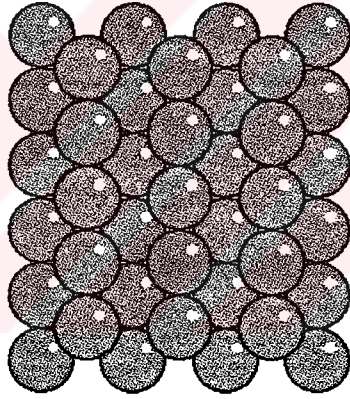
Döteryum (D_2) molekülünün değişik (v, j) modları için geçiş metallere yüzey merkezli (fcc) yapıdaki nikel kristalinin Ni(100), Ni(110) ve Ni(111) yüzeyleri ile etkileşimleri incelendi. Molekülün yüzeyle reaksiyon yapma (parçalanarak yüzeyde tutunma) olasılıkları hesaplandı ve molekülün değişik iç modları ile yüzey topolojisine bağlılığı araştırıldı. Yüzey atomları hareketsiz alındı ve (100), (110), (111) yüzeylerinin hazırlanmasında sırası ile 74, 78 ve 46 atom kullanıldı (Şekil 3.1). Ni(111) yüzeyi en büyük atom yoğunluğu değerine sahiptir (Çizelge 3.1). En az atom yoğunluğu ise (110) yüzeyindedir. Yüzeyler sırasıyla 3, 4 ve 2 atom tabakasından oluşmaktadır. Tabakalar arasındaki uzaklığın en büyük olduğu yüzey (111) ve en küçük olduğu yüzey ise (110) yüzeyidir (Çizelge 3.1). Kullanılan yüzeylerin üzerinde reaksiyon bölgesi olarak seçilen noktalar Şekil.3.2’de görüldüğü gibi (100) için 3 tane (110) ve (111) için 4 tanedir. Molekülün yüzey üzerindeki bu çarpma noktalarına yaklaşırken birincil dereceden gördüğü atomların sayısı Çizelge 3.2’de verildi. Olasılık dağılımları molekülün öteleme (çarpışma) enerjisinin (≤ 1.0 eV) ve molekülün titreşim-dönme durumlarının fonksiyonu olarak hazırlandı.

Çizelge 3.1. Yüzeylerdeki atom yoğunlukları ve atom sıraları arasındaki uzaklık

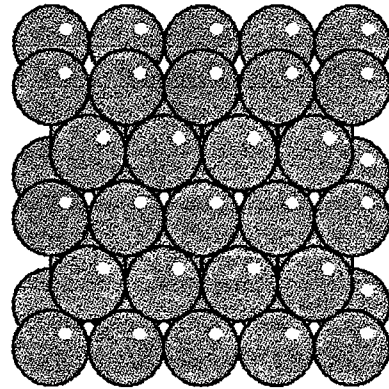
	Ni(100)	Ni(110)	Ni(111)
Atom yoğunluğu (atom/Å ²)	0.161	0.114	0.186
Atom tabakaları arasındaki uzaklık (Å)	1.760	1.245	2.033



Ni(100)



Ni(110)

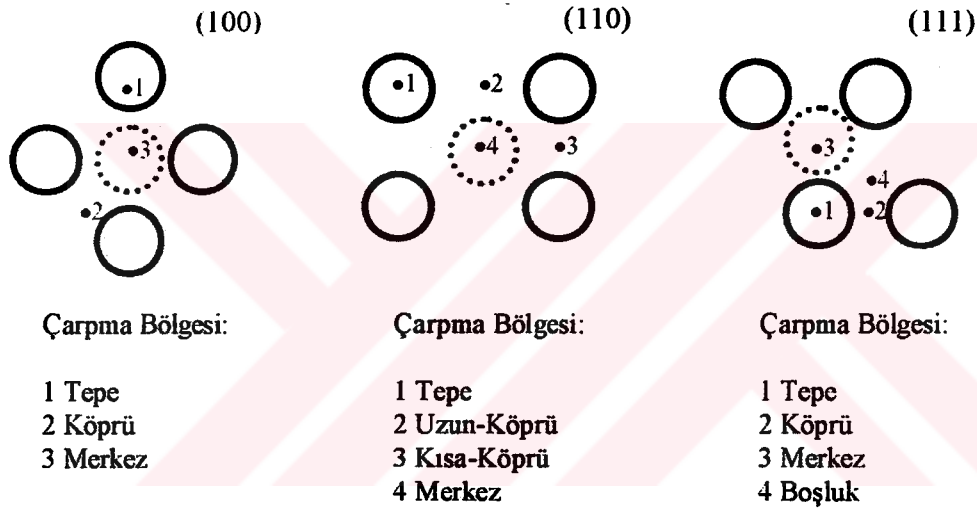


Ni(111)

Şekil 3.1. Ni kristal (fcc) yüzeyleri

Çizelge 3.2. Molekülün yüzeylere yaklaşırken birincil dereceden gördüğü atomların sayısı

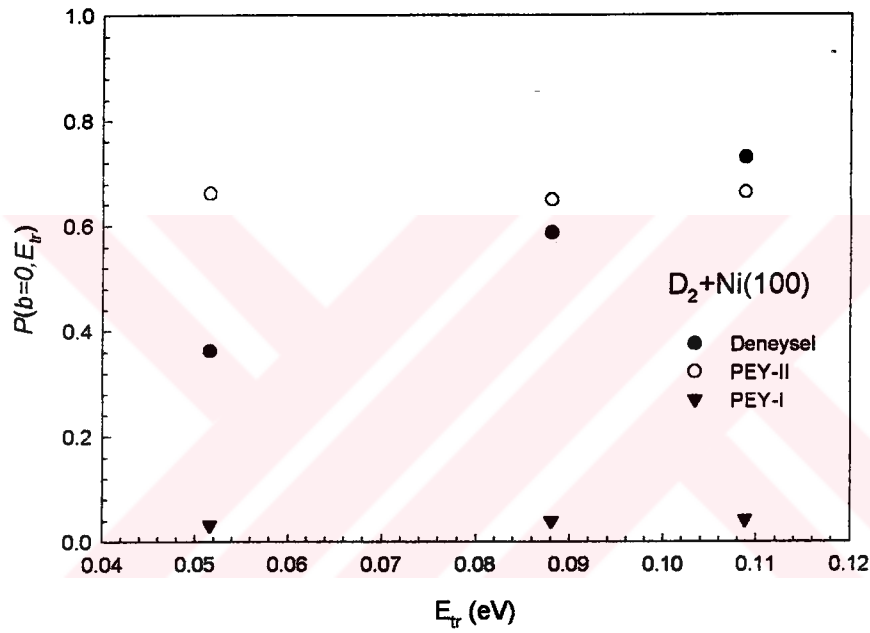
	Ni(100)	Ni(110)	Ni(111)
Tepe	1+4	1+2	1+6
Köprü	2	2	2
Merkez	4	4	3



Şekil 3.2. D₂ molekülünün fcc Ni kristal yüzeyleri üzerindeki çarpma Bölgeleri

Daha önceki bölümde bahsedilen LEPS parametrelerinin kullanılması ile elde edilen olasılıkların deneysel [9] değerlerle karşılaştırıldığı Şekil.3.3 de görüldüğü gibi, kullandığımız parametrelerle elde edilen sonuçlar deneye daha yakındır. Bu hesaplamalar için (100) yüzeyi üzerinde bir nokta değil bir bölge seçildi ve taban durumundaki molekül için 2000 yolak üzerinden hesaplamalar yapıldı. PEY-I seti ile yapılan hesaplamalar deneye kıyasla daha düşük olasılık değerlerine sahiptir. Hareketsiz yüzeylerde moleküllerin yüzeyde kalma olasılığı, hareketli yüzeylerden daha yüksektir. Dolayısıyla PEY-II değerlerinin kullanılması daha doğru bir seçim oldu. Belirlenen bu potansiyel

parametreleri kullanılarak D_2 molekülünün yüzeylerin farklı özel noktalarına çarpması ile meydana gelen etkileşme incelendi. Bu bölümün devam eden kısımlarında etkileşmenin reaktif ve saçılma kanallarında elde edilen niceliklerden bazıları sunulacak ve tartışılacaktır.



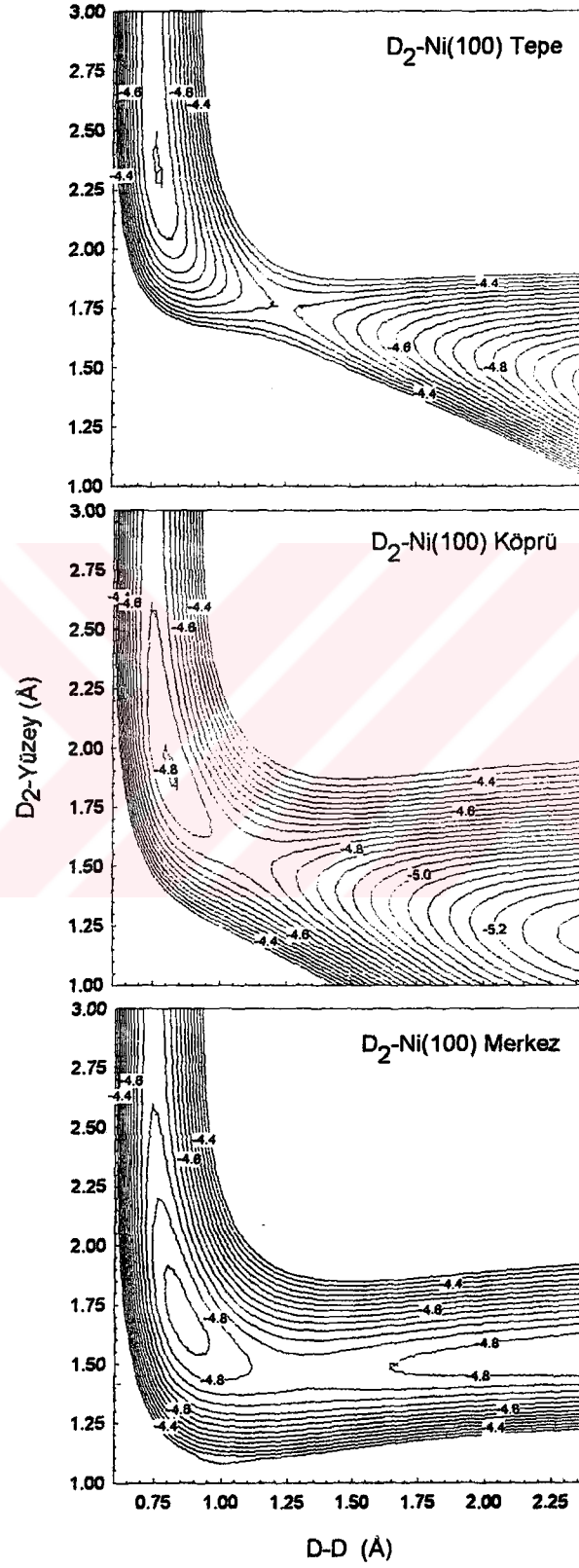
Şekil 3.3. Önerilen PEY parametre setleri için Ni(100) yüzeyi üzerinde elde edilen olasılık değerlerinin deneyle karşılaştırılması

3.2. Potansiyel Enerji Yüzeylerinin Eşpotansiyel Eğrileri

$D_2+Ni(100)$ çarpışma sistemi için eşpotansiyel eğrileri Şekil 3.4 deki grafiklerde sırasıyla yüzeyin üç değişik noktası, tepe, köprü ve merkez için görülmektedir. Molekül yüzeylerden uzakta iken sistemi tanımlayan LEPS potansiyel enerji yüzeyi Morse potansiyeline dönüşmekte ve daha çok D-D etkileşimini tanımlamaktadır. Yüzeye yaklaştığı zaman D-Ni etkileşimi daha baskın olmaktadır.

Molekül tepeye geldiği zaman D-D'nin denge mesafesi civarı olan 0.75 Å ile D-Ni uzaklığının 2.40 Å olduğu bölgede bir gölet oluşmaktadır. Molekülün bu uzaklıkta tepe üzerinde parçalanmadan bir bütün olarak kaldığını göstermektedir. Bu potansiyel çukurunun değeri -4.76 eV'tur. Yüzeyin tepe bölgesinde D-D 1.25 Å'da bir enerji bariyeri görülmektedir. Bu durum $D_2(v=0,j=0)+Ni(100)$ çarpışmasında molekülün öteleme enerjisinde bir sınır, yani eşik enerjisi gözlenmesine de sebep olmaktadır. Çünkü molekülün taban durumunda sahip olduğu iç enerji değeri -4.51 eV civarındadır (Çizelge 2.2) ve burada gözlenen bariyerin enerji değerinden (-4.43 eV) daha düşüktür. Bu engelin aşılması için ya molekülün enerjisinin artırılması gerekir. Molekül yüzeye en fazla 1.75 Å yaklaşabilmektedir. Daha fazla yaklaşabilmesi için molekül atomları arasındaki mesafenin açılması gerekmektedir. Çıkış kanalı boyunca vadi genişlemekte ve derinliği -4.98 eV olan gölet oluşturmaktadır. Bu nokta molekül atomlarının yüzeye en yakın olduğu yerdir.

Köprü için eşpotansiyel eğrilerine baktığımızda da -4.75 eV'luk bir bariyer gözlenmektedir. Fakat bu değer molekülün taban durumunda iken (en düşük enerjili durum) aşabileceği kadar düşüktür. Tepede molekül yeterince ayrışmadan yüzeye daha fazla yaklaşamazken köprüde 1.65 Å'a kadar yaklaşabilmektedir. Giriş kanalındaki göletin derinliği tepeden daha düşüktür



Şekil 3.4. D_2 /Ni(100) etkileşiminin eşpotansiyel eğrileri

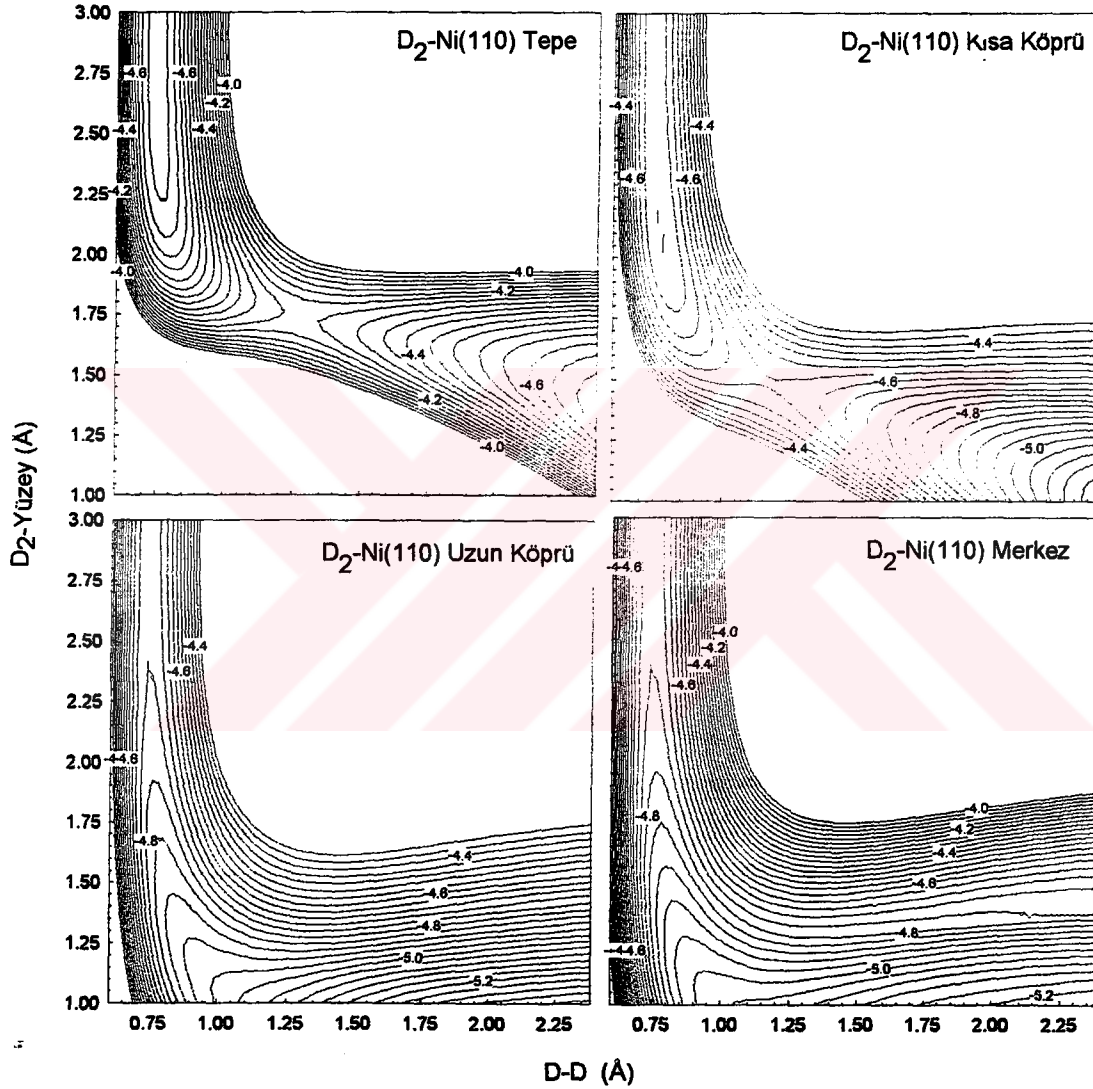
(Çizelge 3.3). Tepenin çıkış kanalında gördüğü PEY'nin minimum değerine köprüde D-D'nin 1.65 Å değerinde iken düşebilmektedir. Köprüde çıkış vadisinde etkileşme potansiyellerinin değerlerinde daha dik eğimli bir azalma gözlenmektedir. Yani tepede D-D mesafesi 2.0 Å da iken elde edilen enerji değeri köprüde 1.25 Å'da hesaplandı. Molekül yüzeydeki köprü bölgesi ile etkileşme yaptığı zaman, giriş kanalının en derin olduğu yerde PEY'nin değeri -4.85 eV iken, çıkış kanalının ise -5.30 eV olmaktadır.

Merkezde PEY'yi daha giriş kanalının başlarında D-D mesafesi 0.75 Å'da ve molekül yüzeye 2.6 Å uzaklıkta iken vadi derinleşmeye başlamaktadır. Molekül atomlarının birbirlerinden, tepede 2.5 Å ve köprüde 1.3 Å kadar uzakta iken gözlenen -4.8 eV potansiyel değeri merkezde 1.65 Å mesafesinde görüldü. Molekül atomları yüzeye 1.45 Å'a kadar yaklaşmaktadır. Giriş kanalında potansiyel en düşük -4.85 eV değerini görünmekte, -4.77 eV değerine sahip bir bariyer gözlenmekte ve çıkış kanalında PEY daha fazla derinleşerek -4.83 eV değerine düşmektedir. Giriş kanalında potansiyel çukurunun en derin olduğu yüzey bölgesi merkezde noktasıdır. Bunun sebebi molekül tepeye geldiği zaman birincil dereceden gördüğü atomların sayısının fazla olmasıdır (Çizelge 3.2). Köprüde ise merkeze göre daha az atom görmesinin yanında atomlara uzaklıkların farklı olmasıdır. Merkez üzerinde molekül yüzeye daha fazla yaklaşabilmekte ve ikinci sıra atom ile de etkileşebilmektedir. Çıkış kanallarının en düşük değerlerine tepe ve merkezde molekül 1.5 Å kadar yüzeye yaklaştığı zaman, köprüde ise 1.25 Å'a kadar yaklaştığı zaman sahip olmaktadır. Çıkış kanallarında potansiyel çukurunun en derin olduğu yüzey bölgesi köprüdür. Enerji bariyerinin en yüksek olduğu bölge ise tepe olarak belirlenmiştir. Molekülün merkez noktasında yüzeye daha fazla yaklaşması itici etkinin meydana gelmesine sebep olmaktadır. Bu yüzden de çıkış kanalının vadisi yüzeyin 1.45 Å kadar yukarısında gözlenmektedir.

$D_2+Ni(110)$ çarpışma sistemine ait eşpotansiyel eğrileri Şekil 3.5 deki grafiklerde sırayla, yüzeyin dört özel çarpma bölgesi, tepe, kısa ve uzun köprüler ile merkez görülmektedir. Molekül atomları arasındaki D-D etkileşimi yüzeyden uzakta daha etkin iken, molekül yüzeye yaklaştığı zaman D-Ni etkileşiminin daha etkin olduğu görülmektedir. Tepe üzerinde D-Ni uzaklığının $2.25 \text{ \AA}$ olduğu anda ve daha yakın mesafelere doğru yaklaşık -4.75 eV derinliğindeki potansiyel çukurundan yükselmeye başlamakta ve yüzeye uzaklığın $1.75 \text{ \AA}$, döteryumlar arasındaki uzaklığın $1.30 \text{ \AA}$ civarında olduğu zaman -4.27 eV 'luk bir engel oluşmaktadır. Molekül atomları arasındaki uzaklığın artışı ile sistem -4.71 eV derinliğindeki vadiye girerek reaksiyon gerçekleşmektedir. Moleküller bu enerji bariyerini aşamadığı müddetçe yüzeye daha fazla yaklaşamamaktadır. Dolayısıyla yüzeye yapışabilmesi için aralarındaki bağı kopartmaları gerekmektedir. Burada karşılaşılan bariyer Ni(100) yüzeyinin tepe bölgesinde gözlenen değerden çok daha yüksektir (Çizelge 3.3).

Kısa ve uzun köprü bölgeleri üzerine gelen molekül için eşpotansiyel eğrileri arasında bariz bir fark görülmektedir. Kısa köprü dediğimiz bölge (110) yüzeyi üzerindeki ilk sıra atomların en yakın iki komşu atomun orta noktası (Şekil 3.2), uzun köprü ise ikinci en yakın komşu atomlar arasındaki orta noktadır. Her ikisinde de molekül tepeye nazaran yüzeye parçalanmadan daha fazla yaklaşabilmektedir. Kısa köprüde giriş kanalı ile çıkış kanalı arasında -4.57 eV değerinde bir enerji bariyeri gözlenmekte iken, uzun köprüde herhangi bir engel görülmemektedir. Molekül atomları arasındaki uzaklık büyümediği müddetçe, $1.50 \text{ \AA}$ 'dan daha fazla yüzeye yaklaşamamaktadır. Giriş kanalındaki vadinin en derin olduğu yerde potansiyel enerji -4.76 eV iken çıkış kanalında -5.16 eV değerindedir. Uzun köprüde hiçbir engel olmadığı için molekül daha rahat yüzeye yaklaşabilmekte ve reaksiyonun gerçekleşmesi kolaylaşmaktadır. Kısa köprüde gözlenen bariyerin değeri

molekülün taban durumunda sahip olduğu enerji değerinden daha az olduğu için herhangi bir eşik enerjisine sebep olmayacaktır.



Şekil 3.5. D₂/Ni(110) etkileşiminin eşpotansiyel eğrileri

Molekülün Ni(110) yüzeyinin merkez noktası ile etkileşiminde herhangi bir bariyer gözlenmedi. Merkez dediğimiz yer yüzeyin ilk sıra atomları arasındaki en açık bölge olup ikinci sıra atomun tepesidir. Merkez ile uzun köprü birbirlerine çok benziyor olmalarına rağmen, molekül yüzeye iyice yaklaştığı

zaman farklılıklar gözlenmektedir. Merkezde vadi daha çabuk derinleşmektedir. Molekül yüzeye 1.0 Å kadar yaklaştığında, D-D arasındaki mesafe 1.0 Å'dan daha büyükken köprüde gördüğü -5.0 eV'luk enerji değerini, merkezde döteryumlar arasındaki uzaklık 1.0 Å'un altında iken ancak görebilmektedir. Bunun sebebi molekül yüzeyin merkez bölgesi üzerinde iken birincil dereceden eşit uzaklıkta 4 Ni atomu görmesinin yanında, yüzeye yaklaştığı zaman ikinci tabakadan atomla da etkileşmeye girmesidir.

Molekül atomları arasındaki uzaklığın artışı ile potansiyel değerlerinin çıkış kanalındaki düşme eğilimi merkeze göre uzun köprü bölgesinde daha hızlıdır. D-D arasındaki mesafenin 2.35 Å olduğu andaki değer merkezden daha derindedir. Bu yüzden de uzun köprü daha reaktiftir. Ni(110) yüzeyinin hiç bir bölgesinde giriş kanallarında göletlere rastlanmamıştır. Dolayısıyla molekülün parçalanmadan yüzey üzerinde kalması mümkün değildir. Yüzeyin uzun köprü ve merkez gibi açık bölgelerinde molekül yüzeye çok rahat yaklaşabilmektedir.

Şekil 3.6 daki grafikler de $D_2+Ni(111)$ etkileşmesi için yüzeyin tepe, köprü, merkez ve merkez-boşluk olmak üzere dört özel çarpma noktasına ait eşpotansiyel eğrileri çizilidir. Burada da diğer yüzeylerde olduğu gibi molekül yüzeyden uzakta iken Morse potansiyeline dönüşmekte ve yüzeye yaklaştığı zaman LEPS'in D-Ni etkileşimi ile ilgili kısmı daha belirginleşmektedir. Ni(111) yüzeyinin tepe noktası üzerine gelen molekülün eşpotansiyel eğrilerine baktığımızda, molekül atomları birbirinden uzaklaşmadan ancak 1.75 Å kadar yaklaşabilmekte ve -4.57 eV yüksekliğinde bir bariyer görmektedir. Bu engel aslında titreşim $v=0$ ve dönme $j=0$ modlarına sahip D_2 molekülü için gerçek bir engel değildir. Çünkü taban durumundaki bu molekülün enerjisi yaklaşık -4.51 eV değerinde (Çizelge 2.2) ve bu tepecikten daha büyüktür. Dolayısıyla diğer yüzeylerin tepe bölgelerinde rastlanan eşik

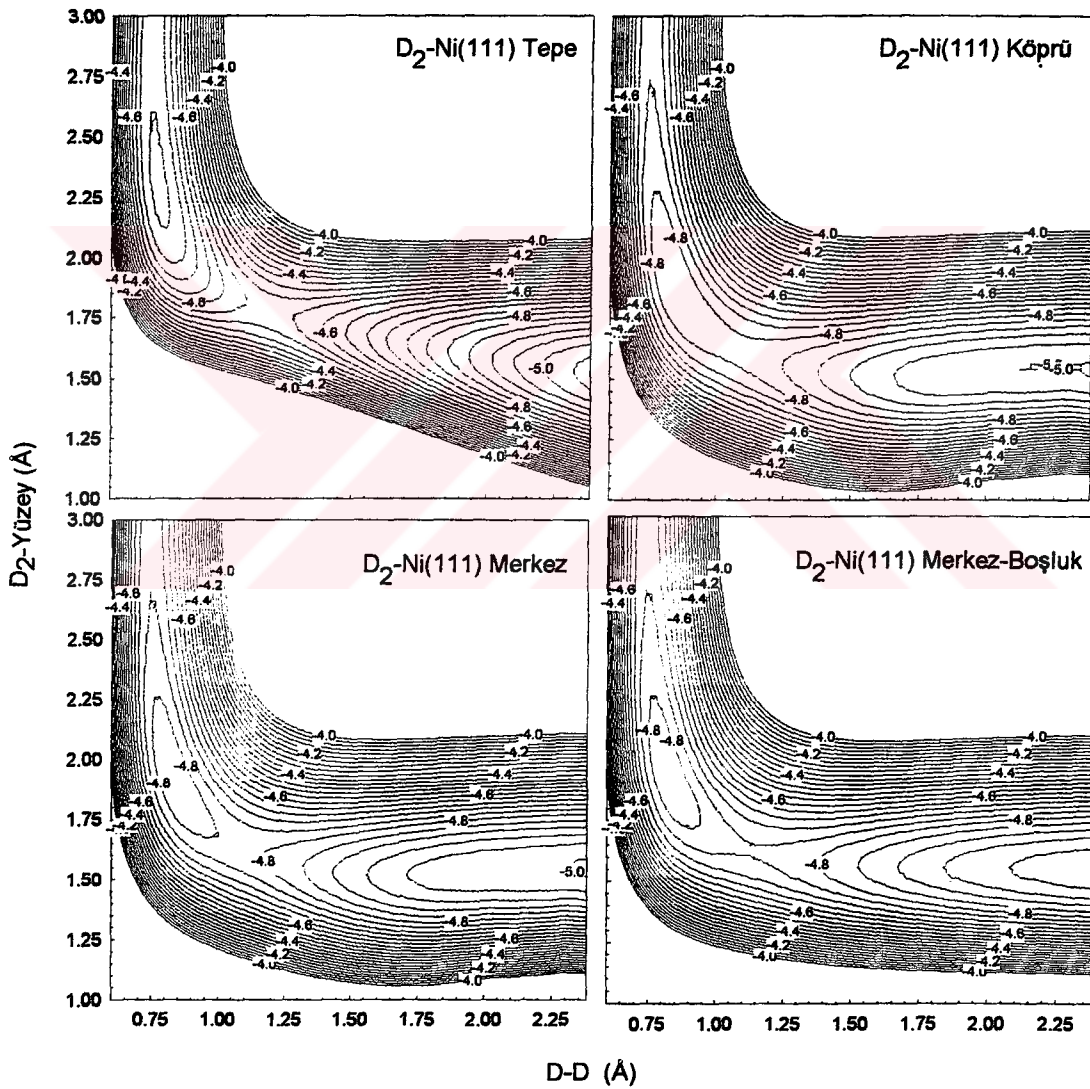
enerjisine bu yüzeyde rastlanmayacaktır. Şekilde de görüldüğü gibi giriş kanalında derinliği -4.79 eV olan göl, molekülün bir bütün olarak yüzey üzerinde kalabileceğini göstermektedir. Çıkış kanalında ise derinlik -5.05 eV değerine inmektedir.

Köprüde ise giriş kanalının en derin olduğu yer -4.83 eV, çıkış kanalında ise -5.01 eV'dir. Vadi içerisinde kalan küçük bir bariyer veya düzlükte diyebileceğimiz -4.81 eV'luk bir engel gözlemlendi. Molekülün düşük öteleme enerjilerinde 1.5 Å'dan daha fazla yüzeye yaklaşamayacağı ve parçalanma meydana geldiğinde yüzey üzerinde D atomlarının bu mesafede kaldığı görüldü.

Merkez ve boşluk üzerinde de molekül parçalanırsa dahi, köprüde olduğu gibi 1.5 Å civarında ancak yüzeye tutunabilmektedir. Giriş kanallarında -4.83 eV derinliğinde göller görülmektedir. Yüzeyin ilk sıra atomları arasındaki en açık bölgeler olan bu iki hedeften merkez ikinci sıra atomun tepesi boşluk ise üçüncü sıra atomun tepesidir. Eşpotansiyel eğrileri açısından aralarındaki fark molekül 1.6 Å kadar yüzeye yaklaşıncaya belirginleşmekte ve burada merkez için -4.79 eV, boşluk için -4.77 eV değerinde vadi içerisinde kalan potansiyel engelleri bulunmaktadır. Çıkış kanalında ise merkez için -5.01 eV derinliğinde görülen potansiyel çukuru, boşlukta -4.99 eV olarak hesaplandı. Merkez, köprü ve boşluk benzer davranışlar göstermektedir. Her üç bölgede giriş kanallarında aynı derinlik değerlerine sahiptirler. Çıkış kanalının bittiği yerde köprü ve merkez daha derin ve aynı değerlere sahiptirler. Bütün yüzeylerde de enerji bariyerleri çıkış kanalındadır.

Ni(111) yüzeyinin bütün bölgelerinin giriş kanallarında rastlanan göletler molekülün yüzey üzerinde parçalanmadan kalabileceğini göstermektedir. Diğer yüzeylere göre Ni(111) yüzeyinde atom yoğunluğunun yüksek olması

(çizelge 3.1), yani yüzeyde açık bölgelerin az olması, molekülün yüzeye yaklaşmasını engellemektedir. Bütün yüzeylerde molekülün parçalandıktan sonra dahi tepe üzerinde yüzeye fazla yaklaşmadığı görülmektedir. Molekülün



Şekil 3.6. $D_2/Ni(111)$ etkileşiminin eşpotansiyel eğrileri

Ni(111) yüzeyindeki tepe noktasına en az yaklaşmasının sebebi, molekülün birincil dereceden gördüğü atom sayısının (Çizelge 3.2) en fazla olmasıdır. Ni(110) yüzeyinde daha fazla yaklaşabilmektedir. Köprü bölgelerinde birincil

dereceden etkileşmeye girilen atomların aynı olmasına rağmen, uzaklıkların farklı olması molekül atomlarının yüzeye yaklaşmasında farklılığa sebep olmaktadır. Ni(110) yüzeyinin uzun köprüsünün en geniş açık alana sahip olması, burada molekülün en fazla yaklaşmasına izin vermektedir. Ayrıca bu bölgede herhangi bir bariyer de gözlenmedi. Aynı sebepten dolayı molekül merkez bölgelerinde de Ni(110) yüzeyinde en fazla yaklaşmaktadır.

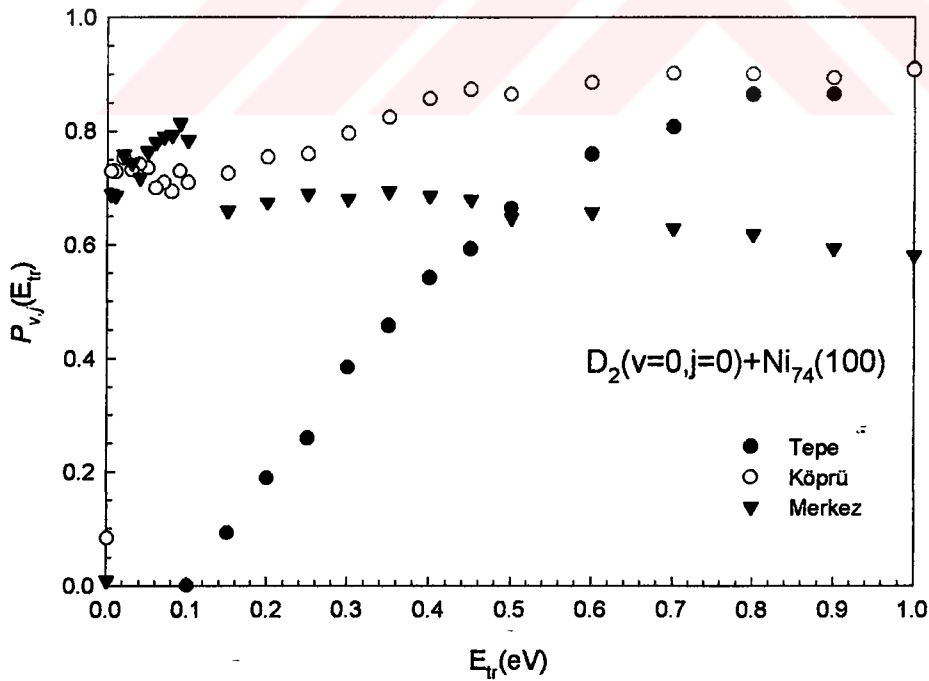
Çizelge 3.3. PEY'nin yüzey bölgelerine göre enerji bariyerleri ve minimum değerleri (eV)

	Giriş kanalının minimum değeri	Enerji Bariyeri	Çıkış kanalının minimum değeri
Ni(100)			
Tepe	-4.76	-4.43	-4.98
Köprü	-4.80	-4.75	-5.30
Merkez	-4.85	-4.77	-4.83
Ni(110)			
Tepe	-4.75	-4.27	-4.71
Kısa Köprü	-4.76	-4.57	-5.16
Uzun Köprü			-5.35
Merkez			-5.24
Ni(111)			
Tepe	-4.79	-4.57	-5.05
Köprü	-4.83	-4.81	-5.01
Merkez	-4.83	-4.79	-5.01
Boşluk	-4.83	-4.77	-4.99

3.3. Reaktif Kanal

3.3.1. $D_2/Ni(100)$ sistemi

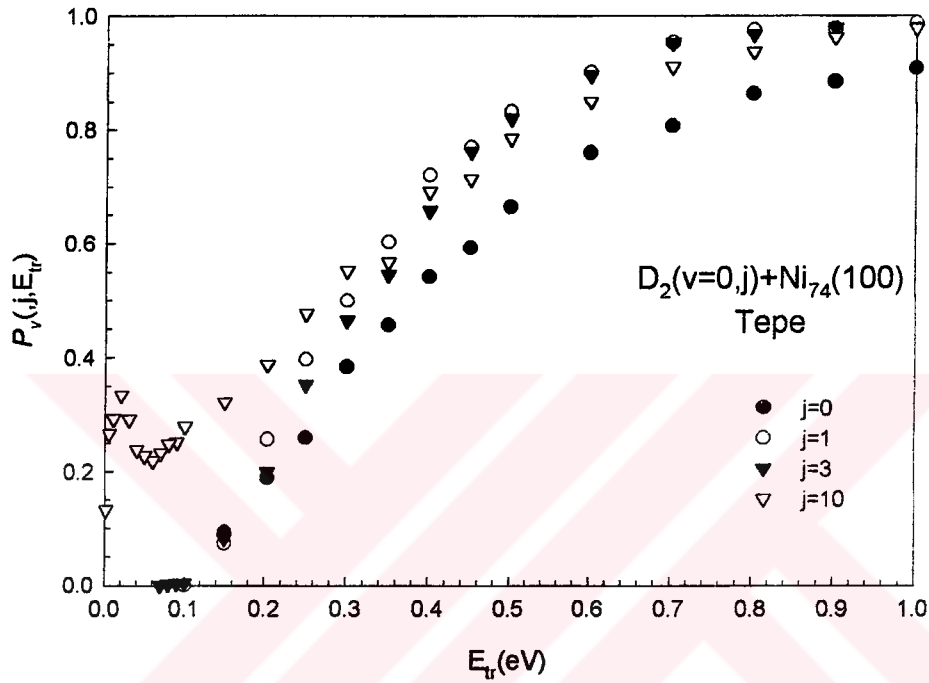
Molekül taban durumunda ($v=0, j=0$) iken $Ni(100)$ yüzeyinin çeşitli noktalarına çarptığı zaman, yüzeyde parçalanarak tutunma olasılıklarının çarpışma enerjisinin fonksiyonu olarak değişimleri Şekil 3.7’de görülmektedir. Yüzeyin topolojik davranışının farklılık gösterdiği açıkça görülmektedir. Molekülün tepe noktasında reaksiyona girebilmesi için en az 0.1 eV çarpışma enerjisine sahip olması gerektiği ve enerji arttıkça olasılık değerlerinin düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Reaksiyon gözlenebilmesi için gerekli olan bu minimum enerji değeri, taban durumundaki molekülün $Ni(100)$ yüzeyi ile tepe bölgesinde etkileşmeye



Şekil 3.7. $Ni(100)$ yüzeyinde $D_2(v=0, j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları

girdiği zamanki eşik enerjisidir. Böyle bir eşik enerjisinin ortaya çıkmasının sebebi, bu bölgede görülen enerji bariyeridir (Şekil 3.4 ve Çizelge 3.3). Bu bariyeri aşabilmesi için molekülün iç enerjisine ek olarak 0.1 eV'luk çarpışma enerjisi de gerekmektedir. Taban durumundaki molekül 0.1 eV öteleme enerjisi ile yüzeyin tepe noktasına çarptığı zaman, sahip olacağı toplam enerjisi -4.41 eV olacaktır. Bu da molekülün enerji bariyerini (-4.43 eV) aşabileceği büyüklük demektir. Bu yüzden, bu çarpışma enerjisinin altında molekülün parçalanarak yüzeyde tutunma olasılığı sıfırdır. Fakat molekül daha büyük enerjilerle yüzeye geldiği zaman enerji bariyerini aşabilecek ve reaksiyon meydana gelecektir. Ni(100) yüzeyinin diğer bölgelerinde gözlenen enerji bariyerlerinin değerleri (Çizelge 3.3) molekülün taban durumundaki enerji değerinden daha düşük olması sebebiyle, bütün çarpışma enerjilerinde reaksiyon gözlenmektedir. Çarpışma enerjisinin 0.05 eV ve daha düşük değerlerinde merkez ve köprü için parçalanma olasılıklarının yaklaşık olarak aynı değerlere karşılık geldiği söylenebilir. Çizelge 3.3'e baktığımızda giriş kanalında merkezin sahip olduğu minimum enerji değeri ve enerji bariyeri köprüden daha düşüktür. Bu durum molekülün parçalanmadan merkez üzerinde tutunarak kalacağını ve enerji bariyerini aşmak için köprüye göre daha az enerji harcayacağını söylemektedir. Bu yüzden merkez noktası 0.05 eV ile 0.10 eV enerjileri arasında en yüksek parçalanma olasılığına sahip olmaktadır. Artan çarpışma enerjisi ile olasılık yavaş yavaş düşüş göstermektedir. Çünkü merkez üzerine hızlı gelen molekül parçalanmadan yüzeye daha fazla yaklaşmakta ve yüzey üzerinde gördüğü simetrik durumdaki atomların (Şekil 3.1) itici kuvvet uygulamasına sebep olmaktadır. Bu da molekülün saçılma olasılığını artırmaktadır. Bariyerin giriş kanalına yakın olması öteleme enerjisindeki artışla kolaylıkla aşılabileceğini göstermektedir (Şekil 3.4). Köprüde molekül parçalanmadan yüzeye çok fazla yaklaşmamaktadır. Merkeze göre birincil dereceden gördüğü atom sayısı da daha azdır (Çizelge 3.2). Bu sebeplerden dolayı köprüde molekül öteleme

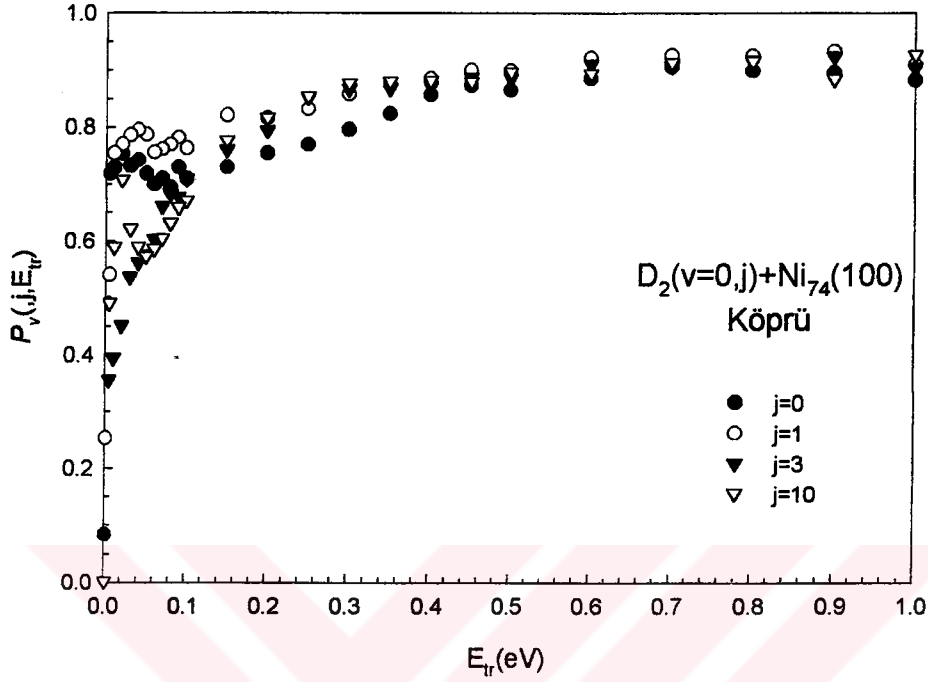
enerjisindeki artış ile daha fazla reaksiyon göstermekte ve 0.9 ile 1.0 eV enerjilerinde tepe ile köprü hemen hemen aynı parçalanma olasılık değerine ulaşmaktadır.



Şekil 3.8. $D_2(v=0, j)$ molekülünün $Ni(100)$ yüzeyinin tepe noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları

Molekülün dönme modunun değişik durumları için de yüzeyin üzerinde seçtiğimiz bölgeler arasındaki farklılığın korunduğu gözlemlendi. Reaktivitenin yüzeyin değişik bölgelerinde molekülün dönme durumlarına duyarlılığını görmek için D_2 nin $j=0, 1, 3$ ve 10 durumları için nikel kristal yüzeyinin tepe, köprü ve merkez noktalarında olasılık değerleri hesaplandı. Tepe için elde edilen değerler Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Düşük dönme modlarında $j=0, 1$ ve 3 için eşik enerjisi gözlenmekte ve bu enerjinin altında olasılık sıfıra düşmektedir, yani parçalanmanın gözlenebilmesi için molekülün en az belli bir öteleme enerjisi ile yüzeye gelmesi gerekmektedir. Molekülün $j=1$ ve $j=3$

durumlarında sahip olduğu iç enerjileri -4.49 eV ve -4.46 eV'tur. Bu değerler enerji engelinin altındadır. Doğal olarak eşik enerjisi gözlenmektedir. Dönme durumunun $j=10$ (-4.12 eV) olması halinde molekül rahatlıkla bariyeri aşabilmekte ve bu yüzden de herhangi bir eşik enerjisine rastlanmamaktadır. Dönme seviyelerinin $j=1$ ve 3 olduğu durumlarda 0.45 - 0.80 eV enerji aralığında reaksiyon olasılıkları birbirlerine yakın olup, $j=10$ durumunda $j=1$ ve 3 seviyelerinden bir miktar daha az olasılık değerleri görülmektedir. İç enerji seviyesinin $j=10$ değerinde 0.06 eV çarpışma enerjisinden itibaren, parçalanma olasılığı düzgün bir şekilde artmaktadır. Bu enerjinin altında, yaklaşık 0.02 eV enerji değerinde, bir maksimum gözlenmektedir. Bu enerji bölgesinde D_2 molekülü önce yüzeye bir müddet tutunarak parçalanmak için kendisini uygun duruma getirmekte ve daha sonra reaksiyona uğramaktadır. Bu olay indirek mekanizma olarak adlandırılmakta ve düşük çarpışma enerjilerinde etkin bir rol oynamaktadır [42]. Bu da parçalanma olasılığını artırmaktadır. Bu indirek parçalanma olayı nikel topakları ile D_2 molekülünün çarpışma simülasyonlarında da gözlenmiştir [42]. İndirek mekanizmanın katkısı 0.3 eV ve yukarısında ihmal edilecek kadar azdır. Dönme enerji seviyesi $j=0$ durumunda ve çarpışma enerjisi 0.15 eV nin yukarısında molekülün iç enerjisi en az olduğu için beklenildiği gibi parçalanma olasılığı diğer j değerlerine göre daha az olmaktadır. Dönme seviyesi, $j=0$ dan $j=1$ 'e yükseldiğinde belirgin bir şekilde parçalanma olasılığının artmakta olduğu gözlenmektedir. Bununla beraber, dönme seviyesi daha fazla artırıldığında ($j=1$ ve 3 den $j=10$ seviyesine) 0.45 eV çarpışma enerjisinin yukarısında olasılıkta bir azalma gözlenmektedir. Bunun nedeni de hızla yüzeye yaklaşan yüksek dönme seviyesindeki molekülün yüzeyden saçılma olasılığının artmasıdır. Çarpışma enerjisi 0.15 - 0.45 eV bölgesinde ise molekülün iç enerjisinin $j=0$ dan $j=1$ değerine yükseltilmesi belirgin bir şekilde reaksiyonu artırmaktadır. Fakat j 'nin daha fazla artırılması ($j=3$ değerine) reaksiyonun kısmen azalmasına sebep olmaktadır.



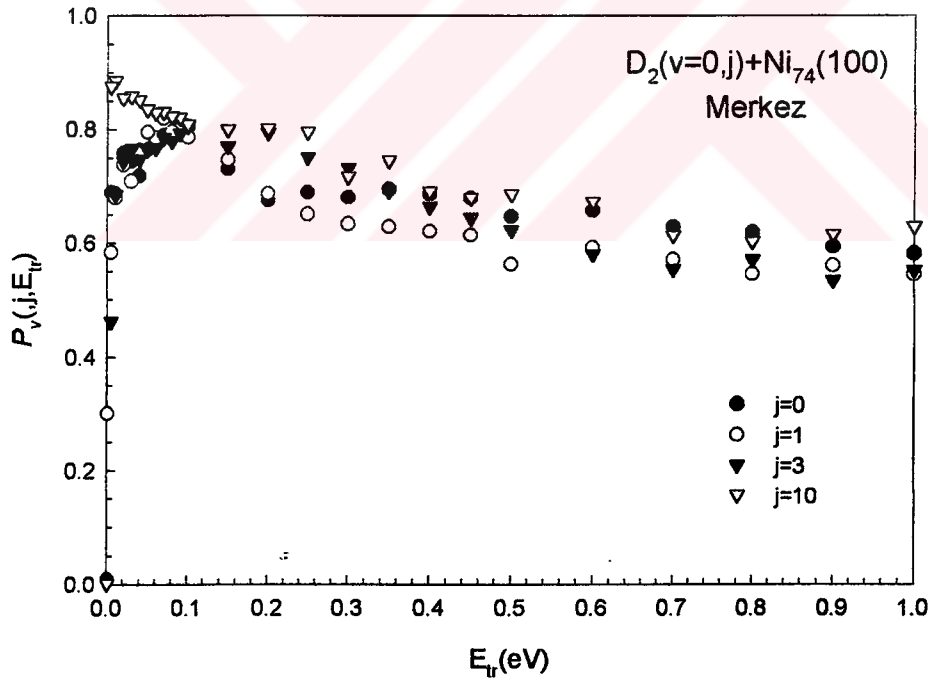
Şekil 3.9. $D_2(v=0,j)$ molekülünün $Ni(100)$ yüzeyinin köprü noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları

Molekülün farklı dönme enerji bölgelerinde köprü üzerine geldiği durumlar için elde edilen olasılık değerleri Şekil 3.9’da gösterildiği gibi değişmektedir. Burada belli bir eşik enerjisi olmadığından, incelenen her enerji değerinde parçalanma gözlemlendi. Öteleme enerjisinin 0.15 eV’tun altındaki bölgelerde yüksek dönme enerji seviyelerindeki ($j=3$ ve 10) parçalanma olasılığına göre, düşük dönme enerji seviyelerinde ($j=0$ ve 1) parçalanma olasılığının daha büyük olduğu gözlenmektedir. İndirek etkileşmenin baskın olduğu düşük çarpışma enerjilerinde molekülün dönme modundaki $j=0$ ’dan $j=1$ ’e değişim reaktiviteyi artırırken, $j=3$ ve $j=10$ olunca tam tersi bir durum ortaya çıkmaktadır. Yavaş dönen moleküller yüzeye yaklaştığı zaman daha fazla reaktivite göstermekte, fakat yüksek dönme modlarına çıkılırken saçılma olasılıkları artmaktadır. Bu noktada yüzey bölgesinin etkisi ortaya

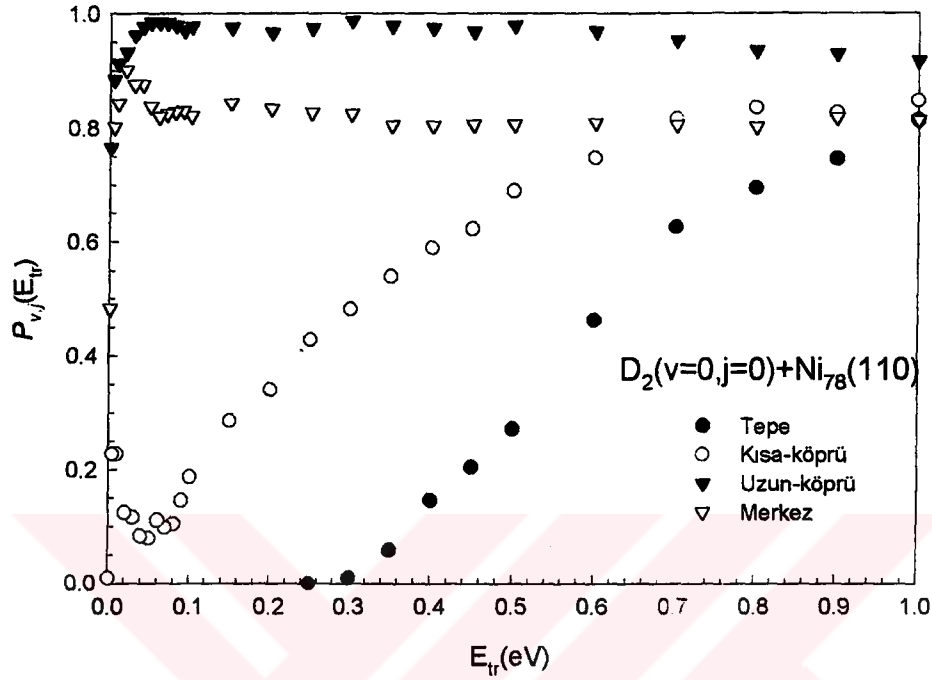
çıkılmaktadır. Köprüye yaklaşırken molekül birincil derecede birbirine komşu olan iki atom görmekte ve bunların ortasına düşük enerji ile çarptığı için de yüzey üzerinde bir bütün olarak kalabilmektedir. Dolayısıyla molekül de yavaş dönüyorsa ($j=1$), rahatlıkla yüzeyin merkez gibi açık bölgelerine kayabilmekte ve reaksiyona uğramaktadır. Molekülün biraz daha hızlı dönmesi ($j=3$ gibi) yüzeyde gezinmenin yanında daha çok saçılma kanalına düşmeyi hızlandırmaktadır. Çarpışma enerjisinin 0.15-0.4 eV bölgesinde (indirek mekanizma yoktur) dönme enerjisi $j=0$ durumunda molekülün iç enerjisi en az olduğundan, beklenildiği gibi parçalanma olasılığı diğer j değerlerine göre daha azdır. Bu enerji bölgesinde dönme seviyesi $j=0$ dan $j=1, 3$ ve 10 'a yükseltildiğinde parçalanma olasılıkları artmakta, fakat $j=1, 3$ ve 10 arasında belirgin bir fark hissedilememektedir. Yüksek çarpışma enerjilerinde (0.4 eV ve yukarısında) dönme seviyesi $j=0, 1, 3$ ve 10 'un olasılıkları üst üste gelmekte, yani aynı olmakta ve artan öteleme enerjisi ile de artmaktadır (yüksek öteleme enerjilerine kıyasla dönme seviyeleri arasındaki enerji farkları oldukça küçüktür).

Farklı dönme seviyelerindeki döteryum molekülünün merkeze geldiği durumlar Şekil 3.10'da verilmektedir. Merkez bölgesinde de belli bir eşik enerji değeri olmadığından, incelenen her enerji değerinde parçalanma gözlenmektedir. Çarpışma enerjisinin 0.1 eV ve daha düşük seviyelerinde; iç enerji seviyesi $j=10$ değerine çıkarıldığında parçalanma olasılığı belirgin olarak artmaktadır. Molekülün $j=0, 1$ ve 3 durumlarında ise parçalanma olasılıkları aynı değerlere karşılık gelmektedir. 0.1 eV ve daha yüksek seviyelerde ise; her dönme seviyesinde parçalanma olasılıklarının belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Merkez bölgesi yüzeyin en açık kısmı olduğu için yüzeye hızlı gelen moleküller, merkez bölgesinde itici kuvvetin ortaya çıkmasına sebep olacak kadar yaklaşabilmektedirler. Fakat çok yüksek iç enerjili molekülün reaksiyona uğrama olasılıkları indirek mekanizmanın etkili

olduğu bölgelerde net bir şekilde farklılık göstermektedir. Merkezin 1.70 Å üzerinde giriş kanalında geniş gölet bunun oluşmasına olanak sağlamaktadır. Şekil 3.4 ve Çizelge 3.3'e baktığımızda giriş kanalındaki potansiyel çukurunun en derin olduğu yüzey bölgesi merkezdir. Yani molekül düşük öteleme enerjilerinde bir bütün olarak yüzeyin merkez bölgesinde daha rahat kalabilmektedir. Bu durumda iken sahip olacağı yüksek dönme enerjisi ($j=10$) molekülün reaktif kanala düşmesine sebep olacaktır. Eşpotansiyel eğrisindeki enerji bariyerinin çıkış kanalında olması, molekülün iç enerjisindeki artışla engelin daha kolay aşılabileceğini göstermekte ve gözlenen sonucu doğrulamaktadır.



Şekil 3.10. $D_2(v=0,j)$ molekülünün $Ni(100)$ yüzeyinin merkez noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları



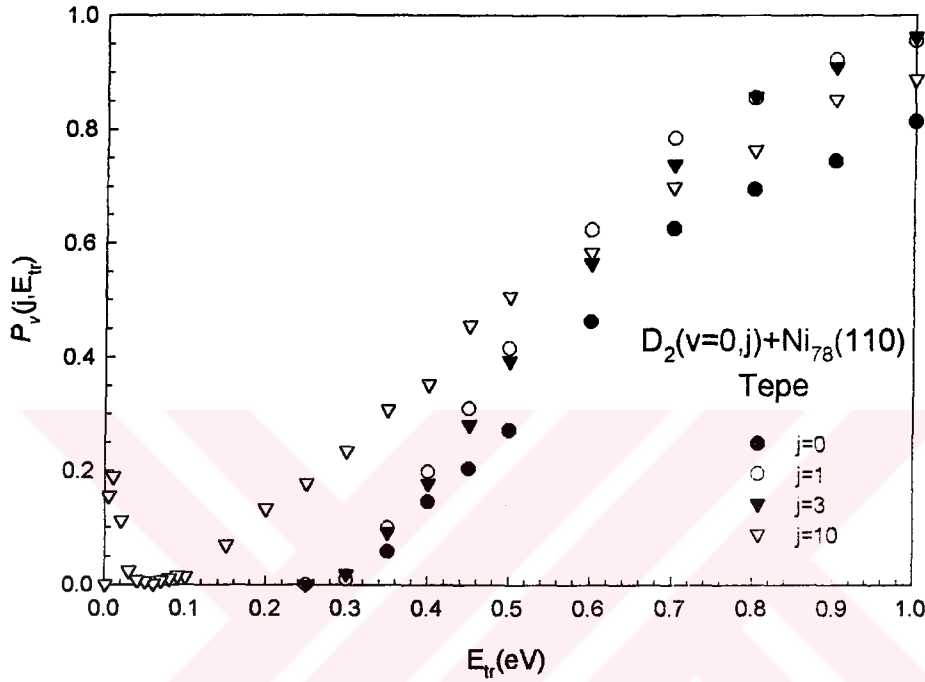
Şekil 3.11. Ni(110) yüzeyinde $D_2(v=0,j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları

3.3.2. $D_2/Ni(110)$ sistemi

Ni(110) yüzeyinin topolojik olarak 4 farklı noktasında, taban durumundaki D_2 molekülü için parçalanarak tutulma olasılıklarının elde edilen değerleri Şekil 3.11'deki grafikte görüldüğü gibi değişmektedir. Molekül tepe, merkez, kısa ve uzun köprüler olmak üzere yüzeyin özel bazı noktalarına çarpmaktadır. Bu yüzeyde de molekül tepeye geldiği zaman molekülün bağ enerjisini kırmak için bir eşik enerjisi gerekmektedir. Yalnız buradaki eşik enerjisinin değeri $D_2+Ni(100)$ sistemindekenden çok daha büyük (0.25 eV) enerji değerine sahiptir. Çünkü Ni(110) yüzeyinin tepe bölgesinde gözlenen enerji bariyerinin değeri (Çizelge 3.3) daha yüksektir. Kısa köprüde eşik enerjisi gözlenmemekte ve 0.05 eV'un üzerinde artan çarpışma enerjisiyle reaktivite düzgün bir

biçimde artmaktadır. Fakat düşük çarpışma enerji bölgesinde (<0.05 eV) bir maksimum gözlemlendi. Benzer pik aynı enerji bölgesinde molekülün merkeze çarptığı durumda da gözlemlendi. Diğer yandan bu pik uzun köprüde bir maksimuma ulaşmakta ve hemen hemen bütün enerjilerde bu durumu korumaktadır. Uzun köprü bütün enerji bölgesinde en reaktif yüzey bölgesidir. Oda sıcaklığının üzerinde (0.05 eV) neredeyse bütün moleküller bağlarını kopartmış durumdadır. Merkez ve kısa köprü sırayla ikinci ve üçüncü derecede en reaktif noktalar. Bu üç bölge herhangi bir eşik enerjisine sahip değildir. Çarpışma enerjilerinin arttırılmasıyla merkez ile uzun köprünün, tepe ile de kısa köprünün benzer eğilimler gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi tepe ve kısa köprüde gözlenen enerji bariyerlerinin (Şekil 3.5 ve Çizelge 3.3) daha açık olan diğer iki bölgede gözlenmemesidir. Kısa köprüye çok düşük öteleme enerjisi ile yaklaşan moleküller, indirek etkileşmenin de etkisi sonucu yüzeyin daha reaktif olan bölgelerine kayarak parçalanmaktadır. Bu yüzden o bölgede olasılık değerlerinde maksimumlar meydana gelmektedir. Benzer durum merkezde de ortaya çıkmaktadır. Merkez ve uzun köprüde herhangi bir enerji engelinin olmaması sonucu, Şekil 3.5’de görüldüğü gibi daha giriş kanalında başlayan potansiyel enerji değerlerindeki düşüş devam etmekte ve yüzeye yaklaştıkça çıkış kanalında uzun köprüye ait vadi merkezden daha hızlı derinleşmektedir. Bu yüzden de uzun köprü daha fazla reaktivite göstermektedir. Bunun yanında diğer bölgelere nazaran yüzeyin açık olan bu bölgelerinde molekülün yüzeye çok rahat yaklaşabildiğini görüyoruz. Yüksek öteleme enerjileri ile gelen moleküller yüzey atomlarının itici etkisine uğramakta ve bu yüzden olasılık değerlerinde düşüş meydana gelmektedir. Merkez üzerinde molekülün birinci dereceden gördüğü Ni atomlarının sayısı (Çizelge 3.2) en yüksektir. Eşit uzaklıklardaki bu atomların moleküle uygulayacağı itici kuvvet uzun köprüye göre daha büyüktür. Dolayısıyla merkezde molekülün saçılma kanalına düşme olasılığı uzun köprüden daha

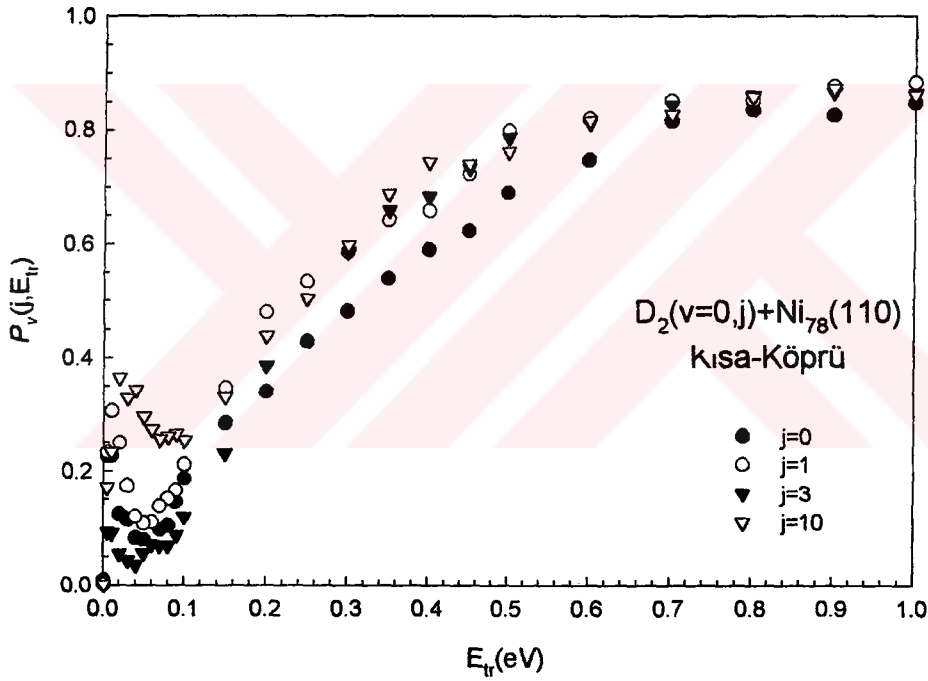
fazladır. Ni(110) yüzey topolojisi reaktiviteye aşırı duyarlılık göstermektedir. Fakat çarpışma enerjisi arttıkça bu farklılık kısmen azalmaktadır.



Şekil 3.12. $D_2(v=0,j)$ molekülünün Ni(110) yüzeyinin tepe noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları

Çeşitli dönme durumlarına sahip iken molekülün yüzeyin tepe noktasına geldiği andaki olasılıkların çarpışma ve dönme enerjisine bağlı değişimleri Şekil 3.12'de görülmektedir. Bu yüzeyde de açıkça görülmektedir ki, reaksiyonun meydana gelişi molekülün dönme modlarındaki değişime duyarlıdır. Molekül Ni(110) yüzeyinin tepe bölgesinde dönme modlarının $j=0$, 1 ve 3 durumlarının hepsinde 0.25 eV civarında bir eşik enerjisine sahiptir. Eşik enerjisinin üzerinde dönen moleküller daha reaktiftir. Dönme modunun $j=10$ olduğu durumda çok düşük çarpışma enerjilerinde bile reaksiyon gözlenmekte ve hatta 0.03 eV değerinde bir maksimum oluşturmaktadır. Buradan şu açıkça anlaşılmaktadır ki, enerji bariyerini aşacak kadar enerjiye

sahip olan bir molekül, çok düşük enerji bölgelerinde dahi yüzeye ulaştıktan sonra, indirek etkileşme sebebiyle parçalanabilmektedir. Çarpma enerjilerinin yüksek olduğu bölgelerde $j=1$ ve 3 dönme durumları arasında açık bir farklılık olmamakla birlikte, $j=0$ ile kıyaslandığında mod değişiminin etkisi açıkça gözükmemektedir. Tepe için yüksek çarpışma enerjilerinde molekülün hızlı dönmesi saçılma olasılığını artırıcı bir etki yaptığından $j=10$ durumu $j=1$ ve 3 'ün altında bir artış eğilimi göstermektedir.



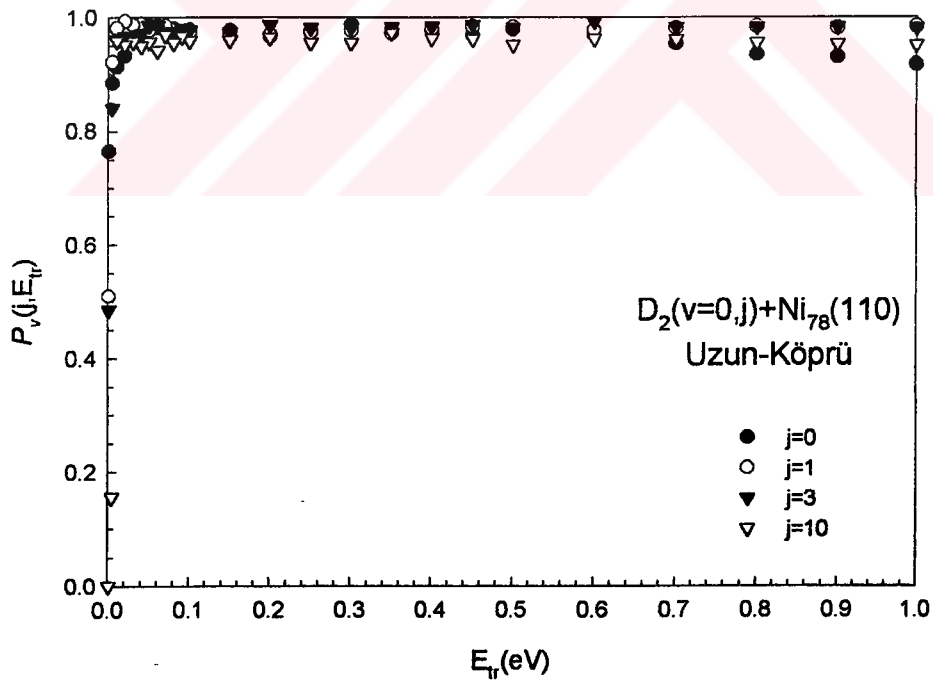
Şekil 3.13. $D_2(v=0,j)$ molekülünün $Ni(110)$ yüzeyinin kısa-köprü noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları

Benzer şekilde farklı dönme durumlarına sahip D_2 molekülünün yüzeyin kısa ve uzun köprü bölgelerine çarptığı andaki olasılıkların değişimleri Şekil 3.13 ve 14'deki gibidir. Bu bölgelerde molekülün dönme enerjisindeki değişiklikler, yüzeyde parçalanarak kalma olasılıklarındaki eğilimi, düşük çarpışma bölgesinde daha çok etkilemektedir. Uzun köprüde her bölgede üst

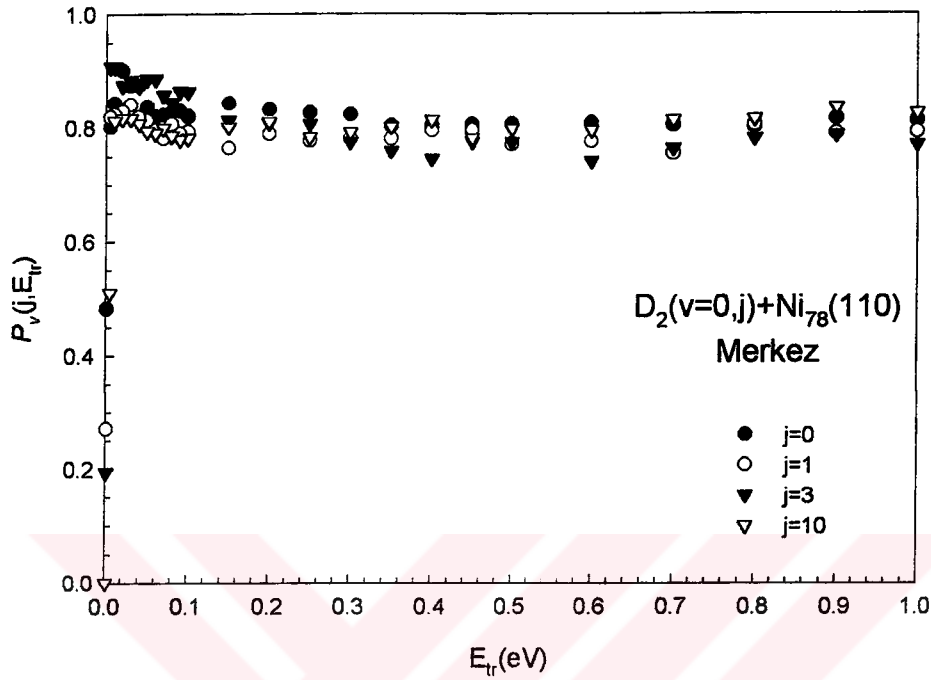
üste binmektedir. Fakat iki yüzey bölgesi arasında çok belirgin farklılıklar gözlemlendi. Özellikle uzun köprü bölgesinde molekül hangi modda olursa olsun ve hangi öteleme enerjisi ile gelirse gelsin neredeyse tamamı (çok düşük çarpışma enerji bölgesi hariç) parçalanarak yüzeye yapışmaktadır. Uzun köprü üzerine en düşük öteleme enerjisi (0.001 eV) ile gelen molekülün dönme modundaki artışın, reaksiyonun meydana gelmesine ters yönde bir etki yaptığını görmekteyiz. Kısa köprüde ise dönme enerjisinin değişimi 0.7 eV öteleme enerjisinin altında ve özellikle 0.1 eV'un altında olasılık değişimini etkilemektedir. Bu bölgede olasılıkların uzun köprüden daha düşük olduğu ve tepeye benzer davranış gösterdiği gözlemlendi. Çünkü Ni(110) yüzeyinin sadece tepe ve kısa köprü bölgelerinde enerji bariyeri ortaya çıktı. Uzun köprü ile merkezde böyle bir durum söz konusu olmadığı ve molekül yüzeye rahatlıkla yaklaşabildiği için yüzey üzerinde açık bölgelere geldiği zaman, diğer bölgelerden daha rahat reaksiyona girebilmektedir. Eşpotansiyel eğrilerini tartıştığımız Bölüm 3.2'de bu durum açıkça görülmüştü. Düşük çarpışma enerjilerinde yüzeyin açık bölgelerinde indirek etkileşme daha çok meydana gelmekte ve piklerin gözlenmesine sebep olmaktadır. Kısa köprüde molekül $j=0$ durumunda ve 0.2-0.6 eV çarpma enerjisine sahip iken diğer dönme durumlarından daha düşük reaktivite göstermekte ve $j=1, 3$ ve 10 arasında belirgin bir fark gözlenmemektedir. Fakat daha düşük çarpışma enerjilerinde $j=0$ dan 1 değerine çıkartılınca bir miktar yükselmekte ve 3 değerinde tekrar düşmekte, 10 olunca da bariz bir artış gözlenmektedir. Bu son durumda bir pik meydana gelmektedir. Düşük çarpışma enerjilerinde kısa köprü üzerine gelen molekül yüzey üzerinde açık ve daha reaktif bölgelere kayma yapabilme şansına sahip olduğundan olasılıklarda maksimumlar gözlenmektedir.

Yüzeyin merkez bölgesinde ise uzun köprü de olduğu gibi molekülün dönme durumlarının değişimi yüksek öteleme enerjilerinde reaksiyon oluşması açısından önemli bir etki yapmamaktadır. Parçalanarak tutunma olasılıklarının

molekülün öteleme enerjisi ile değişimlerinin görüldüğü Şekil 3.15'deki grafiğe baktığımızda noktaların benzer eğilimler gösterdiği ve üst üste bindiği gözlenmektedir. Yalnız bu bölge uzun köprüye nazaran daha az reaktiftir. Çünkü, ilgili eşpotansiyel eğrilerine baktığımızda da (Şekil 3.5) görüleceği gibi, molekül yüzeyin açık bölgelerinde parçalanmadan önce molekül olarak kristal atomlarına daha fazla yaklaşabilmektedir. Nikel atomlarının itici kuvvet uygulaması sonucu da saçılma olasılıkları artmaktadır. Çarpışma enerjisinin 0.2 eV'un üzerindeki değerlerinde hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu kuvvetin meydana gelmesine sebep olmayacak kadar düşük öteleme enerji değerlerinde ise molekül yüzey üzerinde kendisini uygun pozisyona getirip indirek mekanizma ile reaksiyona uğramakta, bu da bir artışa sebep olmaktadır.



Şekil 3.14. $D_2(v=0,j)$ molekülünün $Ni(110)$ yüzeyinin uzun-köprü noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları

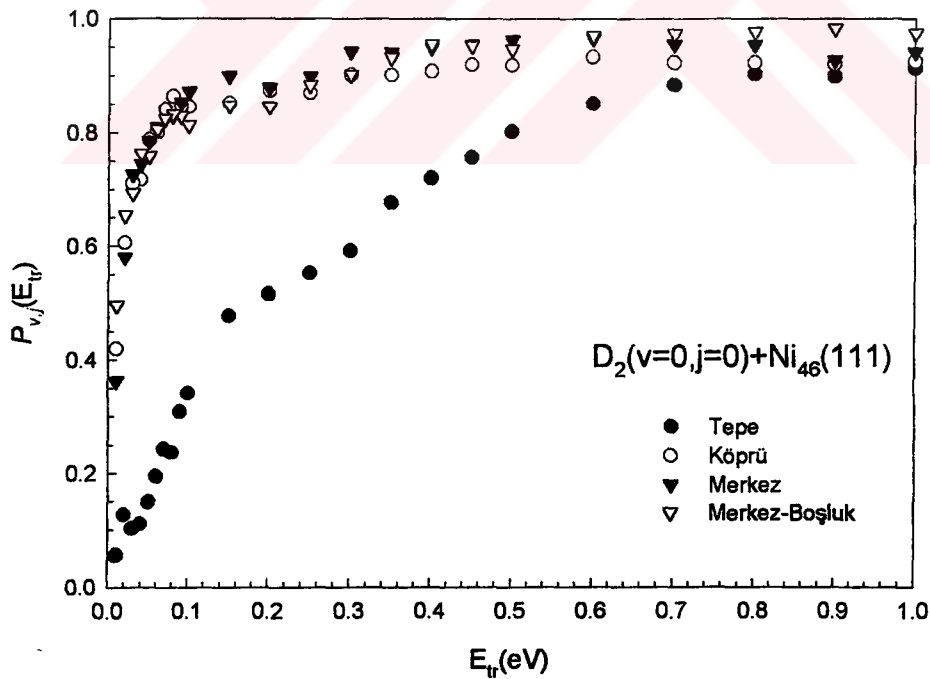


Şekil 3.15. $D_2(v=0, j)$ molekülünün Ni(110) yüzeyinin merkez noktasında parçalanarak tutunma olasılıkları

3.3.3. $D_2/Ni(111)$ sistemi

$D_2(v=0, j=0) + Ni(111)$ çarpışma sistemi için yüzeyin 4 farklı bölgesinde (tepe, köprü, merkez ve merkez-boşluk) elde edilen reaksiyon olasılıkları Şekil 3.16'daki grafikte verildi. Köprü, merkez ve boşluğun reaktivitesi çok benzer iken, özellikle düşük çarpışma enerji bölgelerinde açıkça gözüktüğü gibi, tepe bütün öteleme enerjilerinde düşük reaktiviteye sahiptir. Artan çarpışma enerjisi ile bütün bölgelerde olasılık değerleri artmaktadır. Çarpışma enerjisinin fonksiyonu olarak tepede 0.8 eV'a kadar düzenli bir artış gözlenirken, diğer noktalarda 0.3 eV değerine kadar kısmen bir artış gözlenmektedir. Düşük enerji bölgesinde merkez ve köprü boşluğa göre çok az bir fazlalık gösterirken, yüksek enerjilerde boşluğun en yüksek parçalanma

olasılıklarına sebep olduğu gözlemlendi. Hızla yüzeyin merkez bölgesine yaklaşan molekül itici etki bölgesine girdiği zaman ikinci katmandaki atomun etkisini de hissettiği için 0.6 eV'nin üzerinde boşluktan daha düşük olasılık değerlerine sahiptir. Diğer yüzeylerde tepe için gözlenen eşik enerji değeri burada görülmedi. Bunun sebebi, bu sistem için verilen eşpotansiyel eğrisinde de görüldüğü gibi (Şekil 3.6) giriş kanalından itibaren potansiyel vadisini izlediğimiz zaman gözlenen bariyerin, taban durumundaki molekül için bir engel teşkil etmeyecek kadar küçük olmasıdır. Çizelge 3.3'te verildiği gibi -4.57 eV değerindeki bu bariyeri molekül rahatlıkla aşabilmekte ve reaksiyon gerçekleşmektedir. Düşük enerjilerdeki hafif dalgalanmalar (<0.1 eV) indirek mekanizmanın sonucudur. Bu mekanizmanın etkili olduğu düşük enerji bölgesinde olasılık değişimlerinde hızlı bir artış olmaktadır.



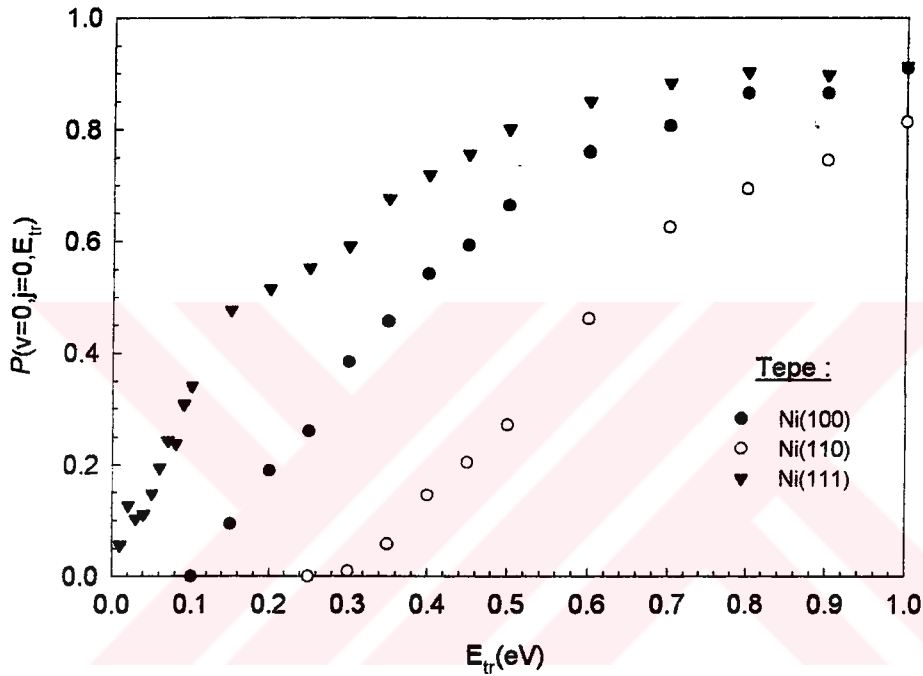
Şekil 3.16. Ni(111) yüzeyinde $D_2(v=0, j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları

3.4. Yüzeylerin Karşılaştırılması

Hesaplamalarımızda gözlemlediğimiz indirek etkileşme mekanizması, H_2/Ni ve Pd etkileşmeleri ile ilgili deneysel [11] ve çeşitli teorik [5,39] çalışmalarda da 0.1 eV'dan düşük enerji bölgelerinde etkin olduğu görülmüştür. Aynı şekilde bu mekanizmanın varlığı D_2+Ni_{13} çarpışma sistemlerinin simülasyonlarında da gözlenmiştir [42,57,58]. Çarpışma enerjisinin 0.2 eV değerinden daha yüksek olduğu durumlarda bu etki ihmal edilecek kadar düşüktür. Bu konuyu molekül topak (cluster) etkileşmeleri ile ilgili bir sonraki bölümde inceleyeceğiz. Bu alt bölümde fcc yapıdaki nikel kristal yüzeylerinin ortak bölgelerini karşılaştırarak, molekülün parçalanma olasılıklarının değişimlerini tartışacağız.

$Ni(100)$, $Ni(110)$ ve $Ni(111)$ yüzeylerinin ortak çarpma noktası olan tepe üzerinde D_2 molekülünün taban durumu ($v=0$, $j=0$) için elde edilen parçalanma olasılığının öteleme enerjisinin fonksiyonu olarak sonuçları Şekil 3.17'de sunuldu. Bütün yüzeylerde öteleme enerjisinin artışı molekülün parçalanarak yüzeyde kalma olasılıklarında da artışa sebep olmaktadır. $Ni(100)$ ve (110) için gözlenen eşik enerjisi (111) yüzeyinde gözlenmedi. Taban durumunda bir molekülün (100) ve (110) yüzeylerinin tepe bölgesine geldiği zaman, parçalanıp kalabilmesi için en az sırasıyla 0.1 eV ve 0.25 eV öteleme enerjisine sahip olması gerekmektedir. Molekülün (110) yüzeyinde daha büyük eşik enerjisine sahip olmasının sebebi bu yüzeyde gözlenen enerji bariyerinin (100) yüzeyindekinden daha büyük olmasıdır (Çizelge 3.3). $Ni(111)$ yüzeyinde böyle bir durum söz konusu olmayıp her enerji değeri için reaksiyon gözlendiği gibi diğer yüzeylerden bütün durumlarda da en reaktif olan yüzeydir. Çünkü atom yoğunluğunun en yüksek olduğu yüzey (111) kristalidir (Çizelge 3.1). En düşük atom yoğunluğu ise (110) yüzeyindedir. Tepe bölgesi için (110) yüzeyinin en az reaktif olduğu açıkça görülmektedir.

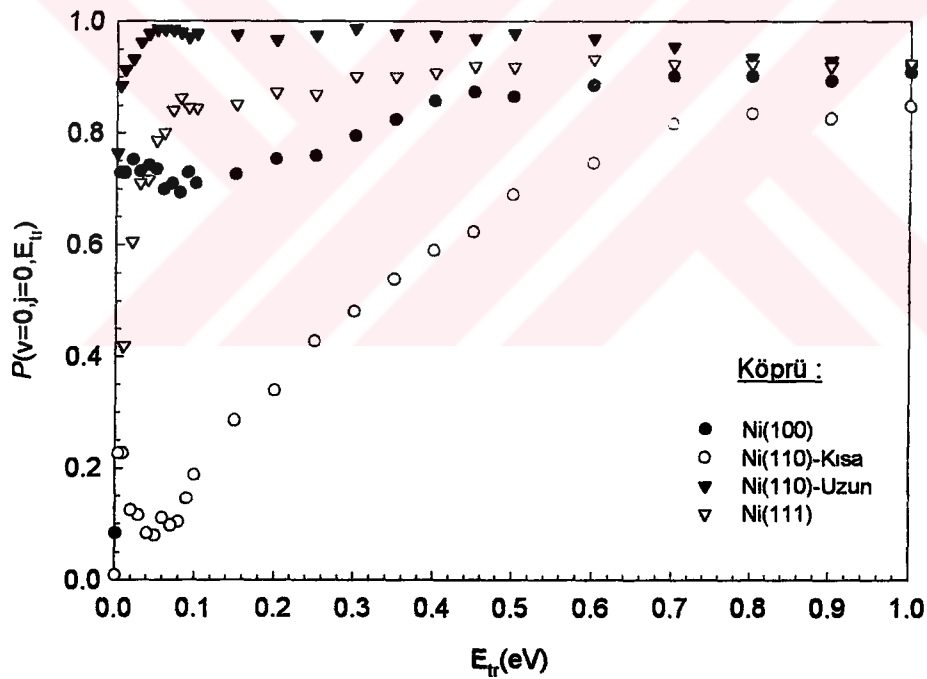
İtici kuvvetin etkisinin ortaya çıktığı yüksek çarpışma enerjilerinde olasılık değerlerindeki artış hızının (111) yüzeyinde yavaşlamasının sebebi ise, bu yüzey üzerinde molekülün göreceği atom sayısının (Çizelge 3.2) ve yoğunluğun daha fazla olmasıdır.



Şekil 3.17. Nikel (100), (110) ve (111) yüzeylerinin tepe bölgelerinde $D_2(v=0,j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları

Yüzeylerin köprü bölgelerinde elde edilen olasılık değerleri ise Şekil.3.18'deki gibi değişmektedir. Bu durum için herhangi bir eşik enerjisi gözlenmedi. Dolayısıyla molekül yüzeylerin köprü diye tanımladığımız noktalarında incelenen bütün öteleme enerji aralığı için reaksiyon verebilmektedir. Ni(110) yüzeyinin uzun köprü bölgesi en reaktif ve kısa köprüsü de en az reaktif olan bölgelerdir. Diğer yüzeyler için olasılık değerleri (110) yüzeyinin uzun ve kısa köprü üzerinde elde edilen sonuçlar arasında değişmektedir. Ni(111) yüzeyinin köprü bölgesi (100) yüzeyininkinden daha reaktif ve ikinci derecede

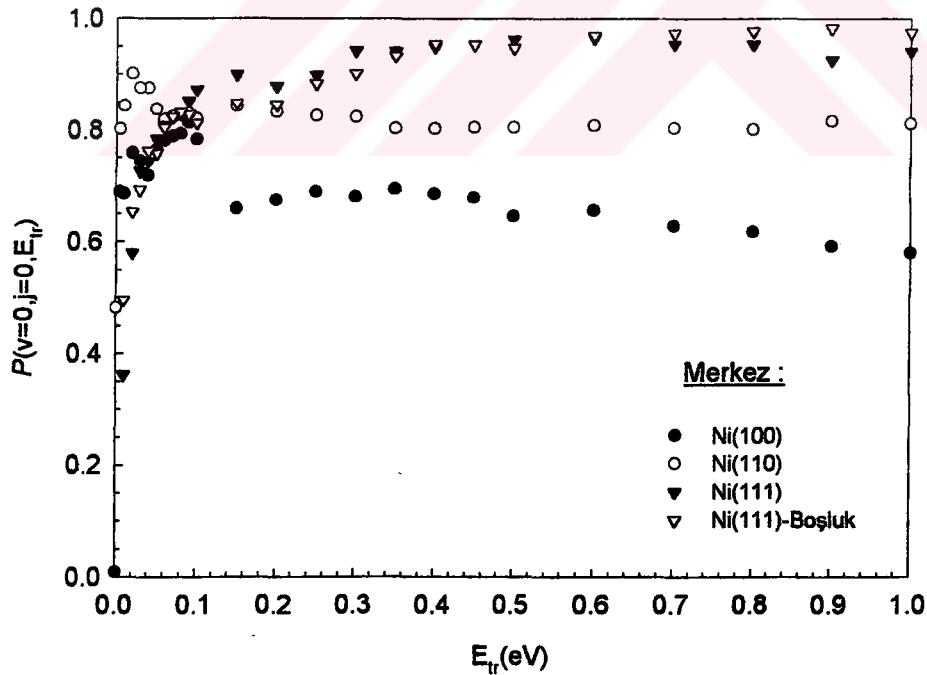
reaktifliğe sahip bölgedir. Bu sonuçlar hemen hemen bütün enerjiler için korunurken düşük enerji bölgesinde daha net gözlemlendi. Yüksek çarpışma enerjilerinde birbirlerine yaklaşmakla birlikte bu sonucu değıştirmedir. Sadece çok düşük enerji bölgesinde (≤ 0.05 eV) (100) yüzeyinin (111) yüzeyinden daha yüksek olasılık değeriğine sahip olduğu görölmektedir. Buradan şunu söylemek mümkün; özellikle çok düşük çarpışma enerjilerinde baskın olan indirek etkileşme dar köprü bölgelerine gelen molekülün açık olan bölgelere kaymasına yol açmaktadır. Buda düşük çarpışma enerjileri için olasılık dağılımlarında dalgalanmalara sebep olmaktadır.



Şekil 3.18. Nikel (100), (110) ve (111) yüzeylerinin köprü bölgelerinde $D_2(v=0,j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları

Yüzeylerin merkez bölgelerine çarpan döteryum molekülünün parçalanarak yüzeylerde kalma olasılıklarının dağılımları Şekil 3.19'da verildi. Burada da yüzeyler arasındaki farklılık rahatlıkla gözlenebilmektedir. Nikel (111) yüzeyi üzerinde seçtiğimiz benzer ama özdeş olmayan iki bölge merkez ve boşluk

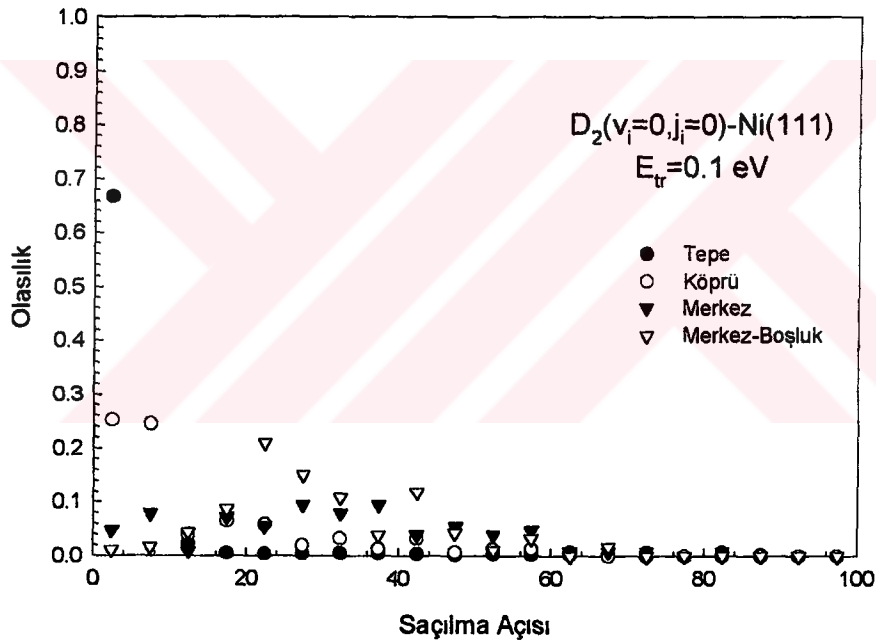
arasında çok açık bir fark görülmemekte ve benzer değişimler ortaya çıkmaktadır. Yüksek enerjilerde en reaktif olarak (111) yüzeyi gözlenirken, (100) yüzeyinin en az olduğu belirlendi. Bunun sebebi itici kuvvetin yüksek enerjilerde (100) yüzeyinin merkez bölgesinde daha fazla olmasıdır. Her ne kadar molekül (100) ve (110) yüzeylerinde eşit sayıda atom görmüş olsa bile (Çizelge 3.2), bunların uzaklıkları aynı değildir (Şekil 3.1). Molekülün en fazla yaklaşabildiği ve en açık merkez bölgesi Ni(110) yüzeyininki olduğundan bu yüzey bölgesi düşük enerjilerde en fazla olasılık değerlerine sahiptir. İndirek mekanizma burada daha belirginleşmekte ve bir maksimum değer gözlenmesine sebep olmaktadır. Ni(100) yüzeyinde de 0.1 eV çarpışma enerjisinin altında bir yükselme görülmekte ve (111) yüzeyi ile yakın değerlere sahip olmaktadır.



Şekil 3.19. Nikel (100), (110) ve (111) yüzeylerinin merkez bölgelerinde $D_2(v=0,j=0)$ molekülünün parçalanarak tutunma olasılıkları

3.5. Saçılma Kanalı

Molekülün yüzeyle etkileşiminde reaktif ve saçılma olmak üzere temel iki kanal vardır. Bu kısımda sistemin saçılma kanalı (yani reaktif olmayan, molekülün parçalanmayıp yüzeye çarptıktan sonra tekrar asimptotik bölgeye döndüğü durumlar) ile ilgili bazı niceliklerin olasılık dağılımları tartışılacaktır. Burada sadece Ni(111) yüzeyi üzerinde yapılan hesaplamaların sonuçlarından bazı örnekler sunulacaktır.



Şekil 3.20. $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.1$ eV için saçılma açıları

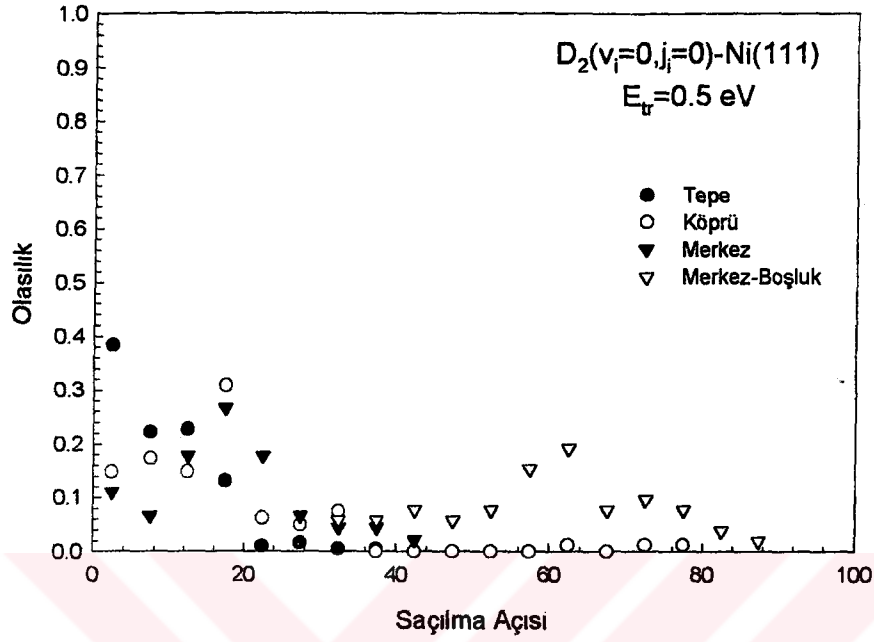
3.5.1. Saçılma açılarının dağılımı

Şekil 3.20-22'deki grafiklerde $D_2(v=0,j=0)+Ni(111)$ çarpışma sistemi için saçılma kanalına düşen moleküllerin saçılma açılarının olasılık dağılımları verildi. Yüzeyin normaline (yani geliş açısına) göre hangi açılarla yüzeyden

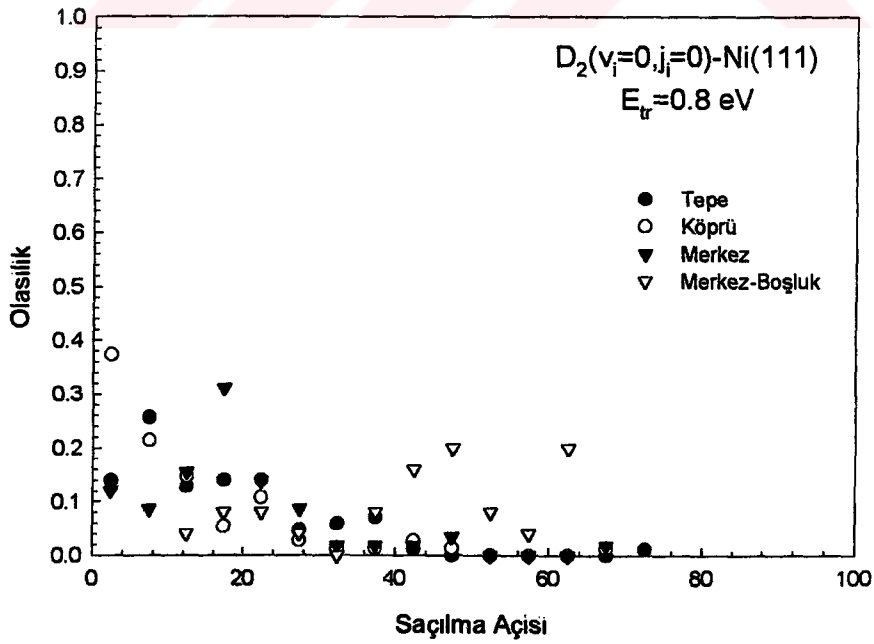
ayrıldıklarını göstermektedir. Molekölün 0.1 eV, 0.5 eV ve 0.8 eV olmak üzere üç çarpma enerjisi için yüzeyin farklı bölgeleri karşılaştırıldı.

Şekil 3.20’de 0.1 eV öteleme enerjisi için saçıldıktan sonraki açıların olasılık dağılımları görülmektedir. Düşük çarpışma enerjilerinde, tepe üzerine gelen molekülün reaktif kanala düşme olasılığının diğer bölgelere göre daha az olduğu görülmüştü (Şekil 3.16). Molekül tepe üzerinde iken Ni(111) yüzeyine fazla yaklaşamamaktadır (Şekil 3.6). Bu nedenle de saçılma kanalında en yüksek olasılık değerleri tepe bölgesinde gözlenmekte ve geliş açısına çok yakın açılarla saçılmaktadır. Fakat diğer bölgelerde saçılma açılarının biraz daha büyüdüğü görülmektedir. Saçılma açılarında geniş bir spektrum gözlemlendi. Yüzeyin açık bölgelerine çarpan moleküllerde 80° nin üzerinde saçılmalara da rastlanmaktadır. Yani molekül hemen hemen yüzeye paralel saçılmalar yapabilmektedir. Daha çok 20° - 40° arasında açılarda yığılma gözlemlendi. Bu bölgelerde reaktivite yüksek olduğu için saçılma olasılıkları düşük çıkmaktadır.

Öteleme enerjisinin 0.5 eV olduğu durumda ise (Şekil 3.21) 0.1 eV’a göre moleküllerin daha büyük açılarla saçıldığı gözlemlendi. Yüzeyin açık bölgelerinde bu daha da büyümekte ve açı spektrumu genişlemektedir. Tepeye gelen moleküller daha dar açılarla (40° nin altında) saçılırken diğer bölgelerde değişiklik göstermektedir. Merkez ile boşluk arasında saçılma açıları bakımından farklılık gözlemlendi; merkezde 17° civarında bir pik görülürken, boşlukta 63° civarında böyle bir maksimuma rastlandı. Merkez ve boşluk gibi açık bölgelere gelen molekül yüzeye daha fazla yaklaşabilmektedir. Yüksek enerjilerle gelen moleküller Ni atomları tarafından uygulanan itici kuvveti daha fazla hissetmektedir. Bu etki molekülün geliş biçimini değiştirerek büyük açılarla saçılmasına sebep olabilmektedir.



Şekil 3.21. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.5$ eV için saçılma açıları



Şekil 3.22. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.8$ eV için saçılma açıları

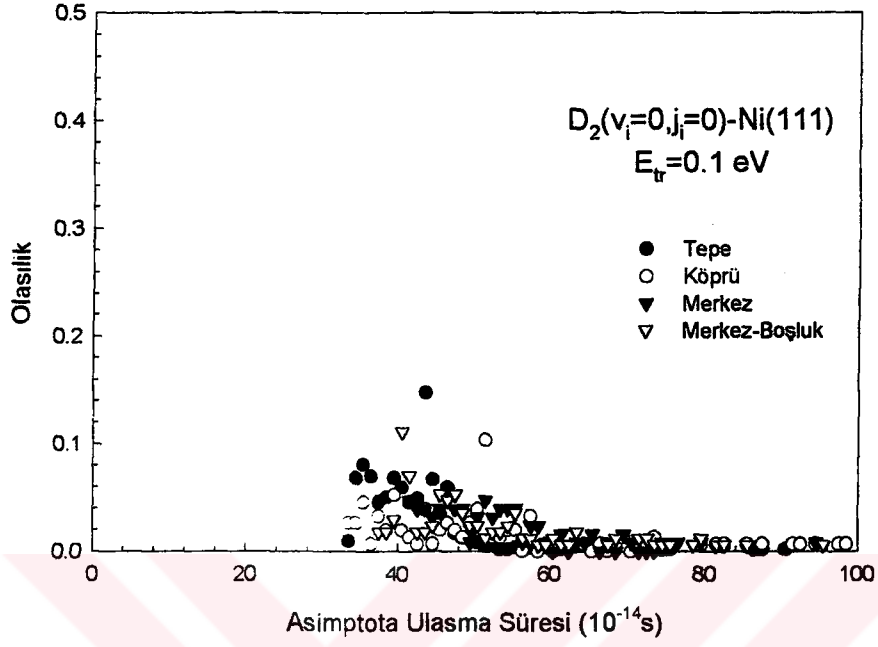
Çarpışma enerjisi daha yüksek iken (0.8 eV) Şekil 3.22’de görüldüğü gibi merkezde saçılma açısının maksimum olduğu yer yine 17° civarı ama boşlukta 48° civarındadır. Saçılma açılarının yüzeyin farklı noktalarında değişik değerler alması etkileşmenin yüzey bölgelerine duyarlılığını göstermektedir. Merkezle boşluk arasındaki bu farklılık, molekülün merkez üzerine geldiği zaman ikinci tabakadaki Ni atomu ile de etkileşmeye girmesinden kaynaklanmaktadır.

3.5.2. Asimptota erişme sürelerinin dağılımı

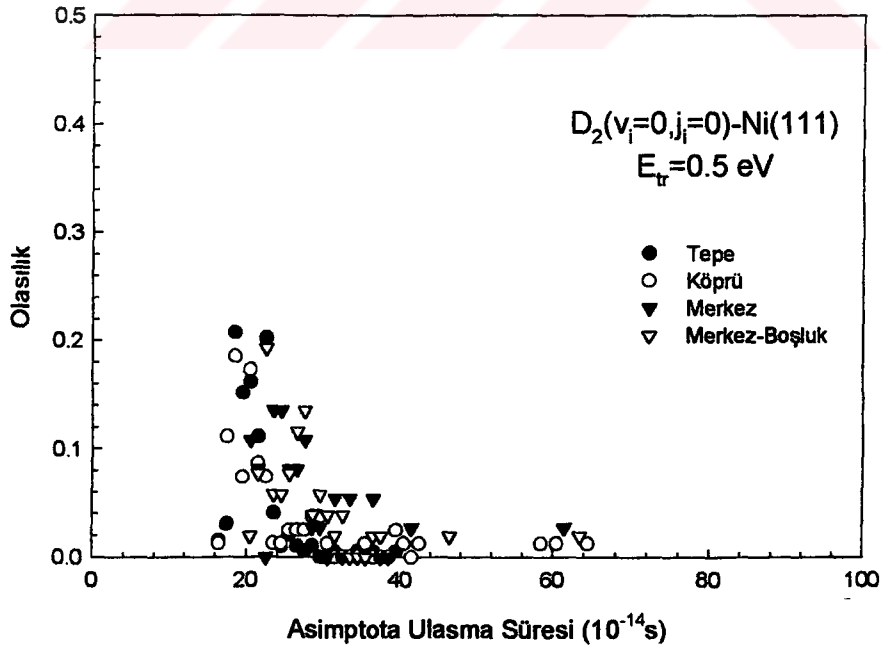
Moleküller yüzeye 7.0 Å mesafeden gönderilmektedir. Bu uzaklık yüzeye etkileşmenin olmadığı bölgedir. Asimptotik bölge dediğimiz yüzeye olan etkileşmenin kesildiği uzaklığa, molekülün saçılıp tekrar dönünceye kadar geçen sürelerin olasılık dağılımlarını, yine Ni(111) yüzeyinin tepe, köprü merkez ve boşluk noktalarında 0.1, 0.5 ve 0.8 eV çarpışma enerjileri için inceleyeceğiz. Asimptota erişme süreleri ile ilgili elde edilen değerler Şekil 3.23-25’deki grafiklerde sunuldu.

Şekil 3.23 deki 0.1 eV öteleme enerjisi ile ilgili grafiğe baktığımız zaman çoğunlukla 40×10^{-14} s içerisinde moleküllerin asimptota döndüğü görülmektedir. Özellikle tepeye gelen moleküller bu süre etrafında dağılım göstermektedir. Daha uzun sürelerde de moleküller dönmektedir. Bunun sebebi moleküllerin yüzeyde bir müddet tutunmaları ve öteleme enerjilerinin bir kısmını diğer modlara (titreşim ve/veya dönme) aktarmalarıdır. Asimptota daha geç dönenlerin olasılıklarının düşük olması, indirek etkileşmenin baskın olduğu bu enerji değerinde moleküllerin çoğunlukla reaksiyona uğrayarak yüzeyde kalmalarından kaynaklanmaktadır.

Molekül yüzeye 0.5 eV’luk öteleme enerjisi ile çarptığı zaman (Şekil 3.24) biraz daha çabuk dönebilmektedir. Şekildeki dağılıma baktığımızda da

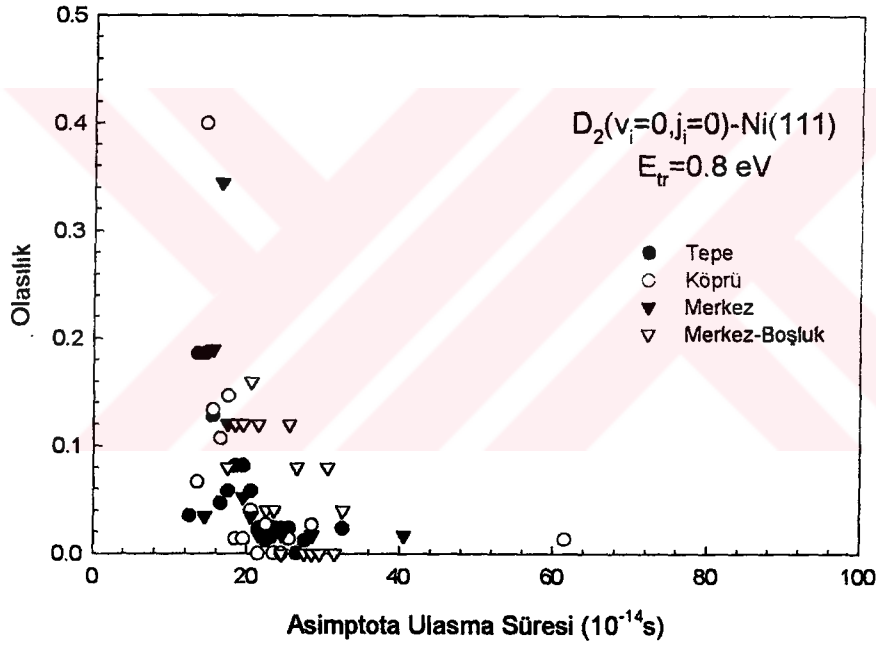


Şekil 3.23. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.1 \text{ eV}$ için asimptota erişme süreleri



Şekil 3.24. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.5 \text{ eV}$ için asimptota erişme süreleri

görüldüğü gibi asimptota dönüş süreleri 20×10^{-14} s civarında pikler oluşturmakta ve en geç dönenler 60×10^{-14} s civarında çok az bir olasılık göstermektedir. Bu da daha çok yüzeyin merkez ve boşluk gibi açık bölgelerinde görülmektedir. Tepeye gelen moleküller yüzeyde uzun süre kalamamaktadır. İndirek mekanizma yüksek enerjilerde ortadan kalktığı için molekül yüzey üzerinde hangi kanala düşeceğine daha kısa sürede karar vermektedir.



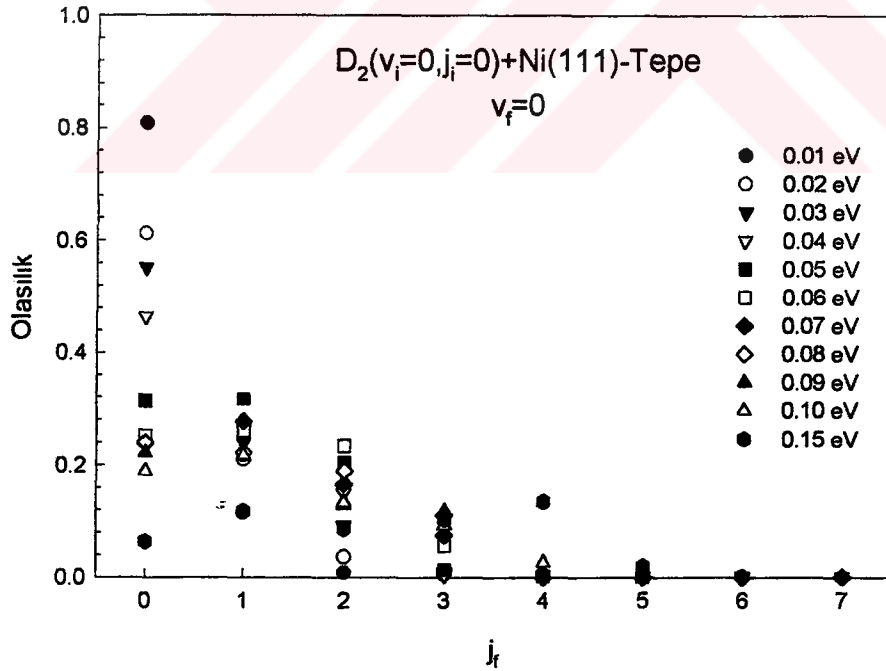
Şekil 3.25. $D_2(v=0, j=0) + Ni(111)$ çarpışma sisteminin $E_{tr}=0.8$ eV için asimptota erişme süreleri

Molekül 0.8 eV gibi daha yüksek öteleme enerjisi ile yüzeye çarptığı zaman (Şekil 3.25) daha kısa süre içerisinde asimptota dönebilmektedir. Dağılımlar 15×10^{-14} s civarında maksimum olasılık değerleri gösterdiler. Hatta 10×10^{-14} s içerisinde dönen moleküller de vardır. Uzun sürelerde dönenlere çok az rastlanmaktadır. Bunlar öteleme enerjisini diğer enerji modlarına aktaranlardır. Çünkü yüksek enerjilerle yüzeye gelen moleküllerin uzun süre kalmaları

mümkün değildir. Yüzeyde kalmaya sebep olan rezonans durumu yüksek enerjilerde gerçekleşmemektedir. Dolayısıyla molekülün asimptota geç dönmesi öteleme enerjilerini iç enerjilere aktarmasına bağlıdır. Molekülün bu şekilde enerji aktarması dönme ve titreşim durumlarında uyarılmaya da sebep olmaktadır.

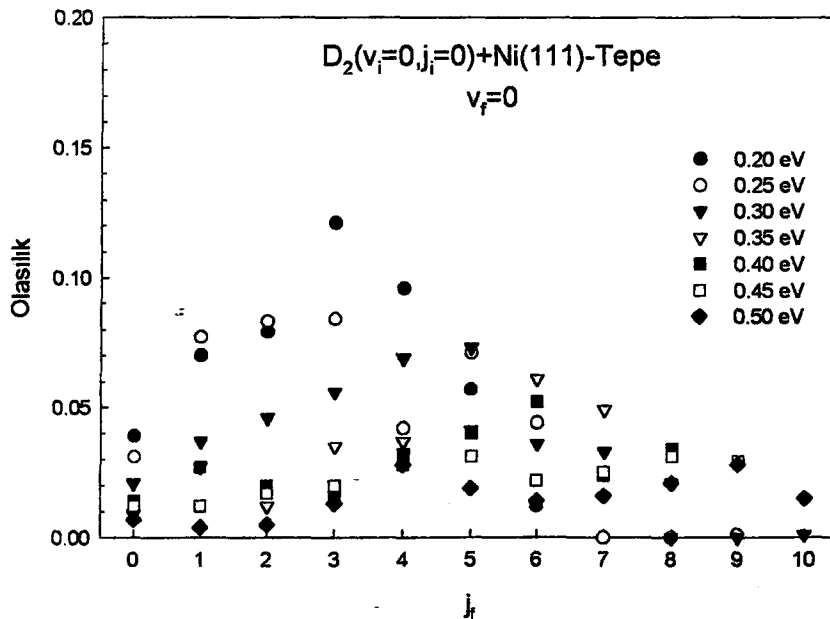
3.5.3. Molekülün titreşim ve dönme modlarının dağılımı

Başlangıçta taban durumundaki ($v=0$, $j=0$) döteryum moleküllerinin parçalanarak tutunmayıp, yüzeyin tepe noktasından saçılma kanalına düşenlerin bütün çarpışma enerji değerleri için titreşim ve dönme modunda gözlenen değişimler Şekil 3.26-31'deki grafikler üzerinde gösterildi.



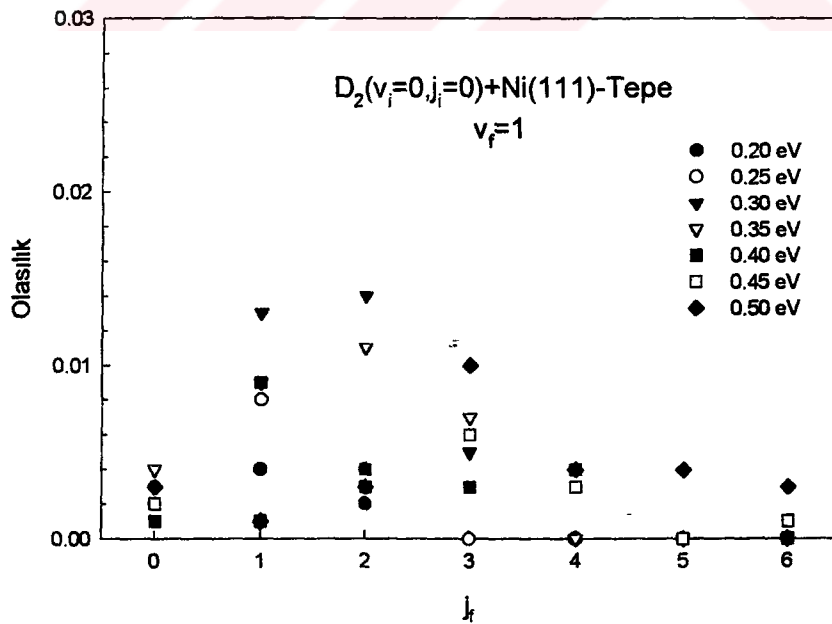
Şekil 3.26. $D_2(v=0, j=0) + Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr} \leq 0.15$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)

Çarpışma enerjisi düşük olduğu durumlarda (Şekil 3.26) molekülün titreşim modunda herhangi bir değişiklik meydana gelmiyor. Fakat dönme durumlarında meydana gelen değişiklikler açık bir biçimde gözlemlendi. Çarpışma enerjisinin 0.01-0.15 eV aralığında dönme modları $j_i=0-7$ arasında değişik değerler almaktadır. Çoğunlukla düşük modları tercih ettiği, yüksek dönme durumları ile saçılma olasılıklarında azalma görüldü. Tepe üzerinde gözlenen enerji bariyerinin giriş kanalına yakın olması (Şekil 3.6) çarpışma enerjisinin artışıyla rahatlıkla aşılabileceğini göstermektedir. O yüzden geliş enerjisindeki artış burada saçılma olasılıklarında düşmeye sebep olmaktadır. Daha çok reaksiyonun gerçekleşmesi yönünde bir katkı sağlamaktadır. Saçılma kanalına düşen moleküllerde ise dönme ve titreşim durumlarında uyarılmalara sebep olmaktadır. Titreşim enerji seviyelerinin değerlerinin dönme seviyelerinden daha yüksek olması (Şekil 2.2 ve Çizelge 2.2) sebebiyle, taban durumdaki molekülün çarpışma enerjisinin 0.15 eV ve altındaki değerlerde sadece dönme modunda uyarılmalara rastlanmaktadır.



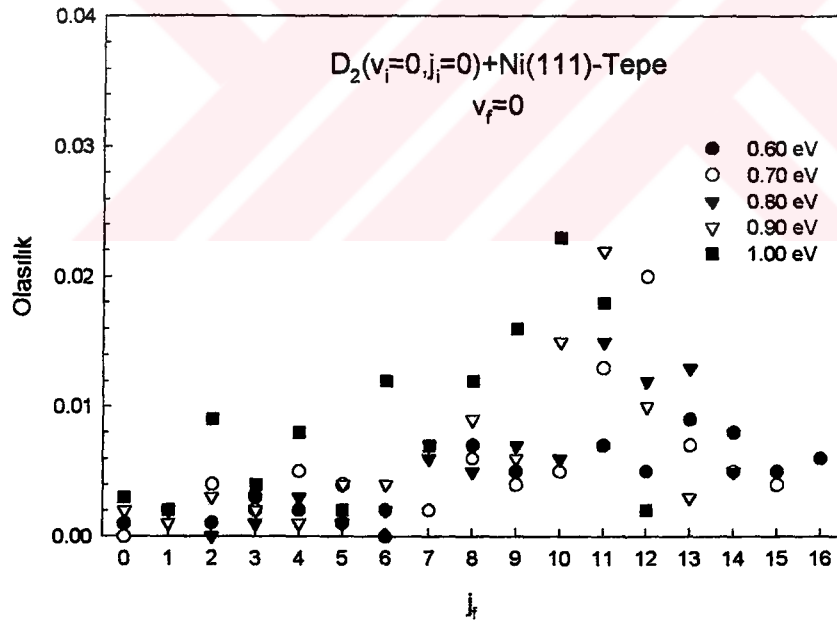
Şekil 3.27. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.20-0.50$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)

Molekül yüzeye 0.2-0.5 eV öteleme enerjisi ile çarptığı zaman, bu enerji artışı molekülün titreşim modunda da değişim gözlenmesine sebep oldu. Bu enerji aralığı için molekülün saçıldıktan sonraki titreşim modunun $v_f=0$ değerinde gözlenen dönme durumuna ait değişimler Şekil 3.27’de ve $v_f=1$ olarak gözlemlendiği durumlar da Şekil 3.28’de görülmektedir. Son titreşim durumu sıfır ($v_f=0$) iken dönme modundaki değişimler, $j_f=3$ etrafında düzgün dağılmakta ve $j_f=10$ durumuna kadar değişim gösterebilmektedir. Burada olasılık değerleri %15’in altında seyrederken, $v_f=1$ için %2’nin altında değişmektedir. Taban durumundaki molekülün titreşim modunda uyarılmaya uğrayabilmesi için yaklaşık 0.36 eV ek enerji gerekmektedir (Çizelge 2.2). Yüzey üzerinde titreşim enerjilerinde meydana gelen uyarılmalar molekül atomları arasındaki mesafenin artmasına sebep olacağından saçılma kanalında yüksek titreşimli saçılmalara sıkça rastlanmayacaktır. Düşük olasılıkla da olsa titreşim modunda da değişim gözlenmiştir. Titreşim modundaki bu değişimin yanında ($v_f=1$), dönme durumlarında da $j_f=6$ değerine kadar uyarılmalar gözlemlendi.



Şekil 3.28. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.20-0.50$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=1$)

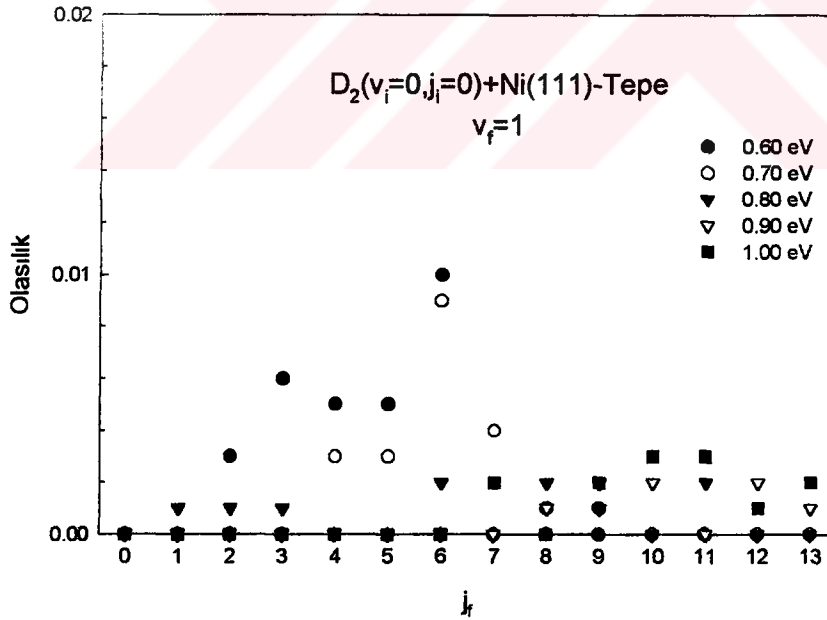
Daha yüksek çarpışma enerjilerinde (Şekil 3.29-31) molekül titreşim modunda $v_f=0-2$ arasında değişim gösterdi. Çarpışma enerjisi 0.60 eV ve yukarısında iken, bu titreşim modlarındaki değişimin yanı sıra dönme modlarında da değişim meydana geldi. Titreşim modu taban seviyede ($v_f=0$) iken dönme modu $j_f=0-16$, $v_f=1$ iken $j_f=0-13$ ve $v_f=2$ iken $j_f=1-6$ arasında değerleri alabilmektedir. Tabi bunların olasılık değerleri çok düşük ama çarpışma enerjisinin artışı ile dönme modunda olduğu gibi titreşim modunda da değişim gözleminin mümkün olduğu söylenebilir. Yüksek çarpışma enerjilerinde molekülün Ni(111) yüzeyinde parçalanarak kalma olasılığının da çok yüksek olması (Şekil 3.16), saçılma kanalında dönme ve titreşim durumlarının uyarılma olasılıklarında düşük değerler gözlenmesine sebep olmaktadır.



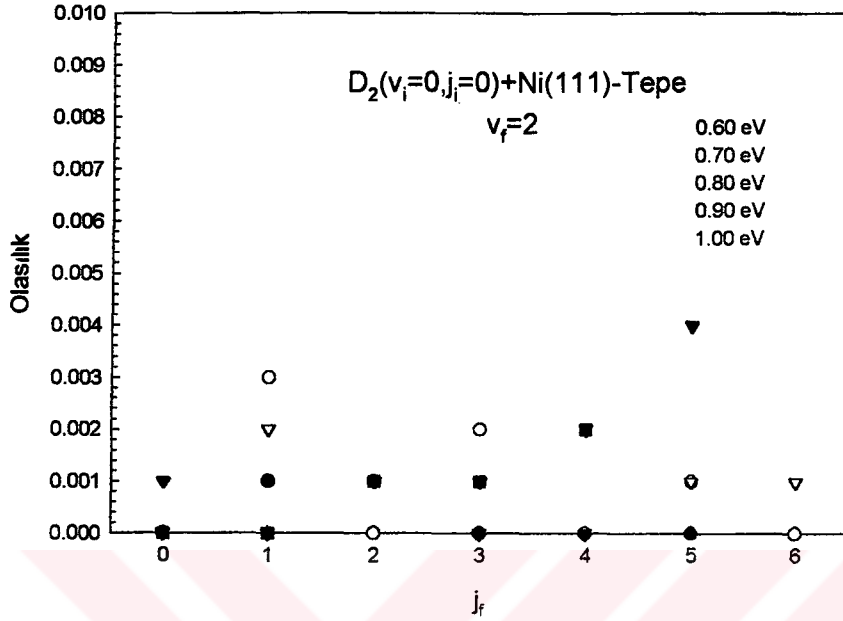
Şekil 3.29. D₂(v=0, j=0) + Ni(111) çarpışma sisteminde E_{tr}=0.50-1.00 eV için molekülün iç modlarının değişimi (v_f=0)

Seçilen bazı çarpışma enerjileri (0.1, 0.5 ve 0.8 eV) için başlangıçta taban durumundaki molekülün Ni(111) yüzeyinin farklı çarpma noktalarına bağlı olarak nasıl değiştiği ise Şekil 3.32-37'de verilen kolon grafikleri ile

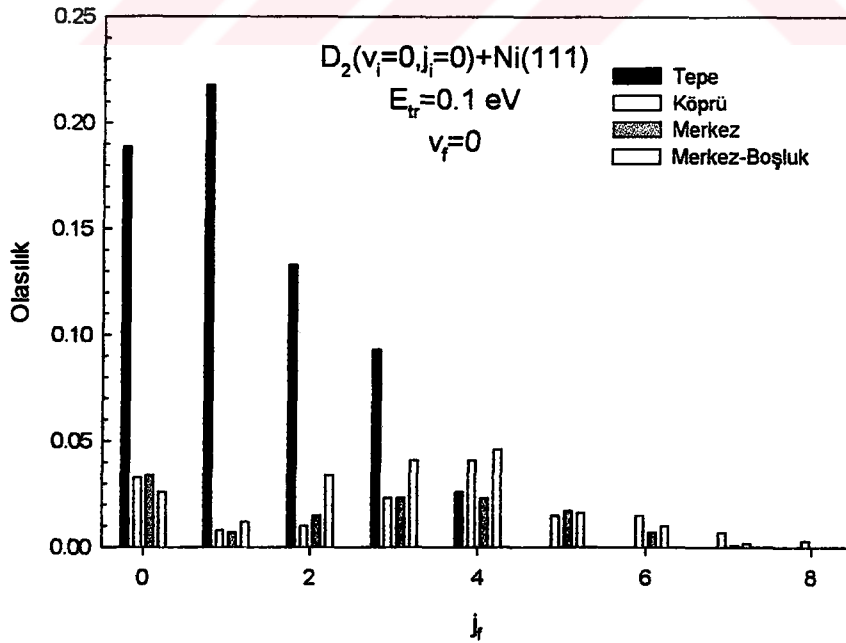
karşılaştırıldı. Öteleme enerjisinin 0.1 eV olduğu durumda (Şekil 3.32) molekülün yüzeyin tepe noktasından $v_f=0$ ile saçılma olasılığı diğer noktalardan daha yüksektir. Çünkü tepe üzerinde molekülün reaksiyon yapma olasılığı özellikle bu enerji değerinde diğer bölgelere göre çok düşüktür (şekil 3.16). Eşpotansiyel enerji yüzeylerine baktığımızda (Şekil 3.6), tepe üzerinde giriş kanalı içerisinde bir gölet oluşmakta ve molekül yüzeye fazla yaklaşamamaktadır. Bu durumda molekül saçılma kanalını tercih etmekte ve iç enerji durumlarında küçük uyarılmalar meydana gelmektedir. Dönme modundaki değişimlerde aynı şekilde tepede daha büyük olasılık değerlerine sahip olmaktadır. Fakat diğer yüzey bölgelerinde de molekülün daha büyük dönme modlarıyla saçıldığı görülmektedir. Bunun sebebi ise molekülün açık bölgelerde yüzeye daha fazla yaklaşabilmesidir.



Şekil 3.30. $D_2(v=0, j=0) + Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.50-1.00$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=1$)



Şekil 3.31. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.50-1.00$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=2$)



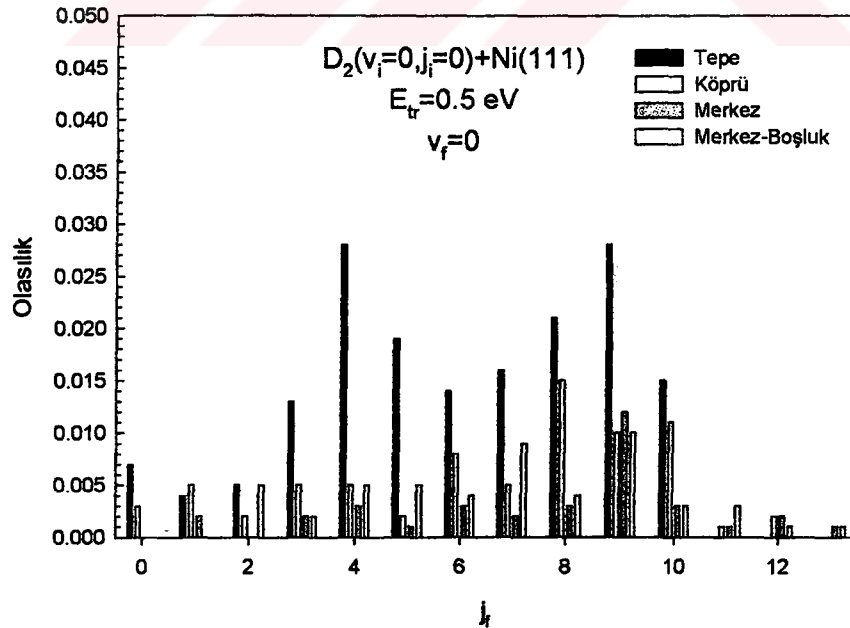
Şekil 3.32. $D_2(v=0, j=0)+Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.1$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)

Tepede moleküller daha çok $j_f=1$ dönme enerji modu ile saçılırken, merkezde $j_f=0$, köprü ve boşlukta ise $j_f=4$ modunu çoğunlukla tercih ediyorlar. Gelişim modları ile gitme olasılığı tepede diğerlerinden daha yüksek gözlemlendi. Tepede yüksek modlarda saçılma olasılığı, $j_f=0$ dan $j_f=1$ 'e bir artış gösterip sonra gittikçe azalırken, diğerlerinde önce bir azalma sonra yükselme ve çok yüksek modlarda da tekrar düşme gözlemlendi. Tepede $j_f=4$ 'ten büyük değer elde edilmezken, köprüde $j_f=8$ değeri dahi gözlemlendi.

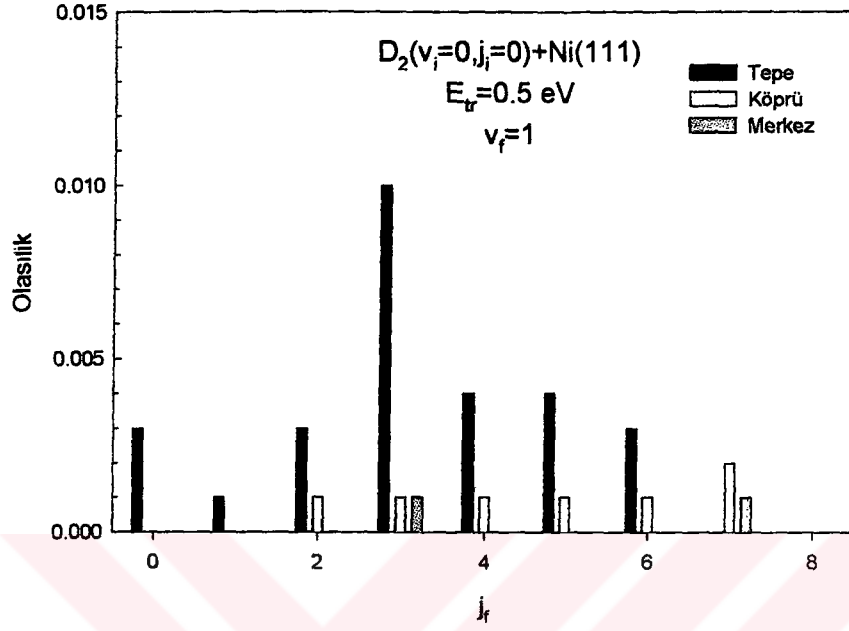
Molekül 0.5 eV ilk enerji ile yüzeye çarptığında (Şekil 3.33 ve 34) ise $v_f=0$ ve $v_f=1$ titreşim modları ile saçılmalar meydana geldi. Saçıldıktan sonraki titreşim modu $v_f=0$ iken tepede en büyük dönme modu değeri $j_f=10$ gözlemlendi ve $j_f=4$ ile $j_f=9$ dönme modlarına daha büyük olasılıklarla rastlandı. Köprüde en yüksek olasılık $j_f=8$ elde edilirken $j_f=11$ 'den büyük dönme modu gözlemlenmedi. Merkezde ve boşlukta $j_f=9$ modunda en yüksek olasılık değeri hesaplandı. Ama $j_f=13$ dönme modunda saçılan moleküllere de rastlandı. Saçıldıktan sonra titreşim modunun $v_f=1$ olduğu durumlar (Şekil 3.34) ise tepe, köprü ve merkezde gözlenirken boşlukta gözlemlenmedi. Tepede $v_f=1$ için $j_f=0-6$ arasında dağılım gözlemlendi ve en yüksek olasılık $j_f=3$ 'de görüldü. Köprü $j_f=2-7$ arasında dağılım gösterdi ve en yüksek olasılık değerine $j_f=7$ 'de ulaştı. Bu titreşim modu ile beraber merkezden saçılan atomlarda dönme modlarının saçıldıktan sonra sadece $j_f=3$ ve $j_f=7$ değerlerini aldığı belirlendi. Olasılık değerlerinin çok düşük olması (%3'ün altında), bu kısımlarda net bir şey söylenemeyeceğini göstermektedir. Çünkü 1000 yolak içerisinde birkaçının belli bir uyarılmış duruma sahip olması, molekülün geliş biçimine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

Yüzeye 0.8 eV enerji ile çarptığı zaman molekülün $v_f=0$, 1 ve 2 titreşim modlarıyla saçıldığı görüldü. Şekil 3.35'deki grafikte $v_f=0$ ile saçılan moleküllerin dönme modlarının dağılımları görülmektedir. Olasılık değerleri

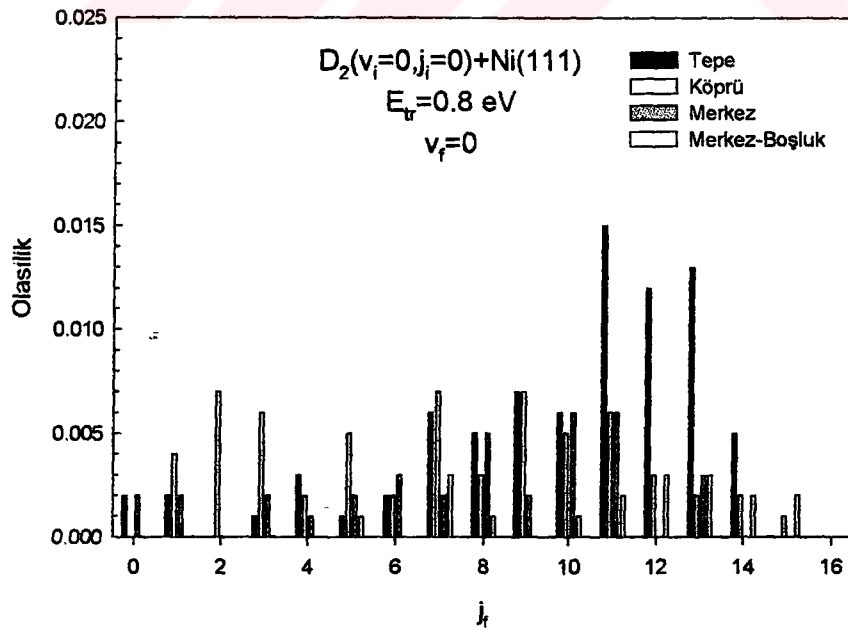
düşük ama dönme modlarında $j_f=15$ durumu dahi gözlemlendi. Tepede en yüksek olasılık $j_f=11$ 'de gözlenirken köprüde $j_f=2, 5$ ve 7 'de, merkezde $j_f=10$ ve 11 'de, boşlukta ise $j_f=7, 12$ ile 13 'de gözlemlendi. Molekül $v_f=1$ ve $v_f=2$ titreşim modları ile saçılırken de (Şekil 3.36 ve 37) %0.5'in altındaki olasılıklarda çeşitli dönme modları ile saçılan moleküllerin olduğu tespit edildi. Molekül $v_f=1$ iken tepede $j_f=1-3, 6, 8, 9$ ve 11 , köprüde $j_f=2, 4$ ve $7-12$, merkezde $j_f=2, 4$ ve $7-9$ ile boşlukta $j_f=6$ ve $8-11$ dönme durumları ile saçıldığı belirlendi. Benzer şekilde $v_f=2$ iken, tepede $j_f=0, 2, 5$ ve 6 , köprüde sadece $j_f=3$ ve merkezde de yalnızca $j_f=5$ dönme modları gözlemlendi. Boşlukta 0.8 eV çarpışma enerjisi için titreşim modunun $v_f=2$ olduğu duruma rastlanmadı. Molekülün yüksek enerjilerle yüzeye çarptığı durumlarda titreşim ve dönme modlarında yüksek uyarılma düzeyleri ortaya çıkmaktadır. Olasılıklarının düşük olması ise reaktif kanalı daha çok tercih etmelerinden dolayıdır. Bu bilgiler molekülün hangi iç enerji durumlarıyla saçıldığı konusunda fikir verecek düzeydedir.



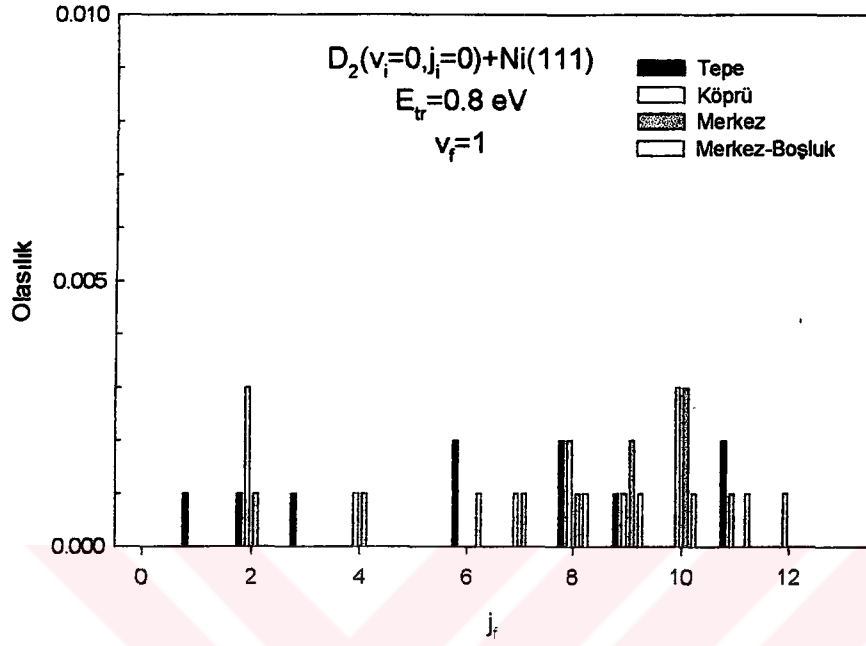
Şekil 3.33. $D_2(v=0, j=0) + Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.5$ eV için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)



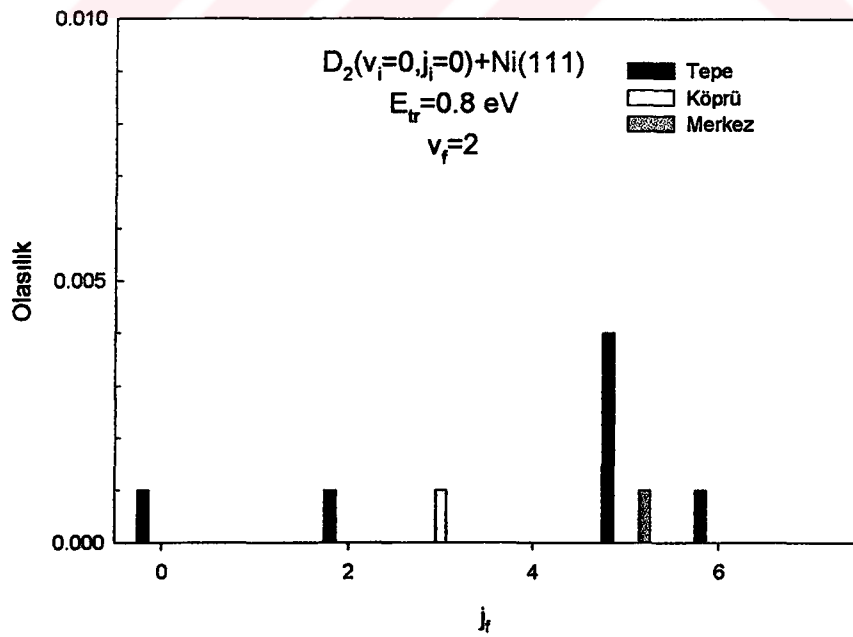
Şekil 3.34. $D_2(v=0, j=0) + \text{Ni}(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.5 \text{ eV}$ için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=1$)



Şekil 3.35. $D_2(v=0, j=0) + \text{Ni}(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.8 \text{ eV}$ için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=0$)



Şekil 3.36. $D_2(v=0, j=0) + Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.8 \text{ eV}$ için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=1$)

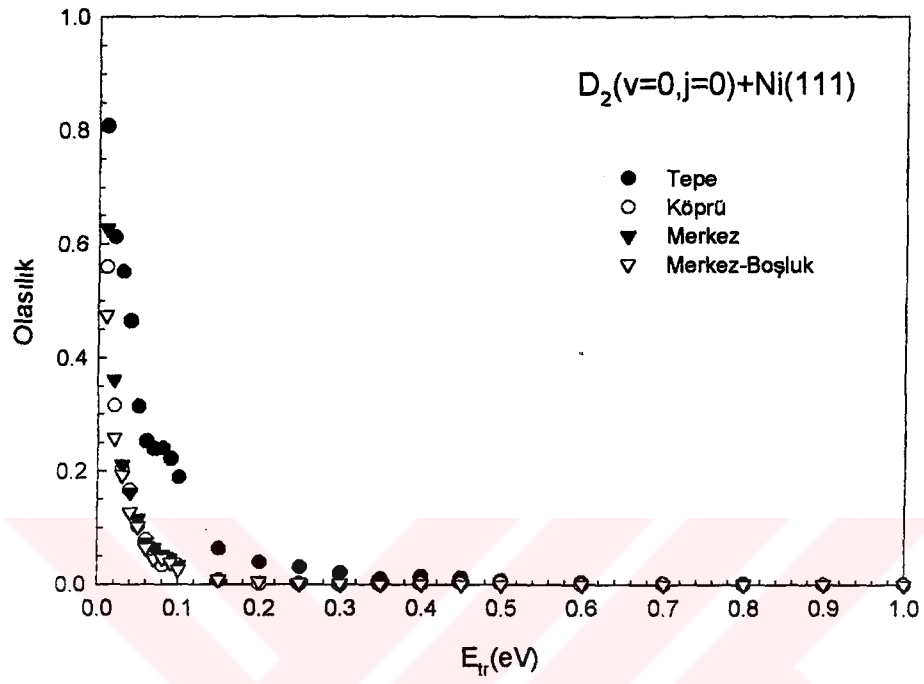


Şekil 3.37. $D_2(v=0, j=0) + Ni(111)$ çarpışma sisteminde $E_{tr}=0.8 \text{ eV}$ için molekülün iç modlarının değişimi ($v_f=2$)

3.5.4. Elastik saçılmalar

Molekül-yüzey etkileşmesi için incelediğimiz nikel yüzeyleri yapay olarak tamamen hareketsiz atomlardan hazırlanmış yüzeylerdir, yani kristali oluşturan atomlar sabit durumdadır. Bu yüzden de molekülün yüzeye çarpması ile yüzeye enerji aktarması mümkün değildir. Dolayısıyla saçılan moleküller sadece öteleme ve içmodları arasında enerji alışverişi ile inelastik saçılmayı gerçekleştirmektedir. Buraya kadar incelediğimiz saçılma kanalı ile ilgili örnekler bu tip saçılmaları içermekte idi. Bir molekül yüzeyle etkileşmeden önceki ilk dönme ve titreşim modu ile saçılıyorsa bu elastik bir saçılmadır. Çünkü öteleme enerjisinde de bir değişim olmamış demektir. Hareketsiz atomların oluşturduğu yüzeylerde elastik saçılma kanalının incelenmesi yüzey topolojisi açısından bilgi verici niteliktedir.

Bu amaçla $D_2(v=0, j=0) + Ni(111)$ çarpışma sistemi, tepe, köprü, merkez ve boşluk için incelendiğinde, çarpışma enerjisinin fonksiyonu olarak elastik saçılma olasılıklarının, Şekil 3.38'deki gibi değiştiği gözlemlendi. Enerji artışı ile bütün çarpışma bölgelerinde elastik saçılma olasılıkları düzenli bir şekilde azalmakta yüksek enerjilerde molekülün ya reaksiyona girdiği veya saçılanların inelastik saçılmaya uğradığı görülmektedir. Tepede elastik saçılma olasılıkları daha yüksek iken diğer çarpışma bölgelerinde pek bir farklılık gözükmemektedir. Yüzey topolojileri reaktif kanalda varılan sonuçları doğrular nitelikte davranmaktadır. Tepe diğer yüzey bölgelerinden farklı sonuçlar verirken öbür bölgeler arasındaki benzerlik burada da kendini gösterdi.



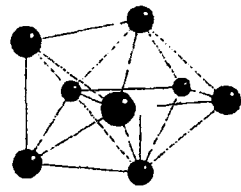
Şekil 3.38. $D_2(v=0, j=0) + Ni(111)$ çarpışma sisteminin elastik saçılma kanalı

4. MOLEKÜL TOPAK YÜZEYİ ETKİLEŞMELERİ

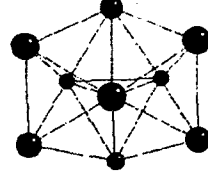
4.1. Giriş

Topak (cluster) simülasyonları üzerine çalışmalar popülaritesini korumakta ve çalışmalar genişleyerek devam etmektedir. Metal atom topaklarının minimum enerji geometrileri, izomerleri, parçalanmaları ve moleküllerle reaksiyon yapma mekanizmaları başlıca çalışılan konulardandır [57-72]. Molekül topak etkileşimleri üzerine deneysel çalışmalar da yapılmaktadır [67,68]. Tezin bu bölümünde iki atomlu D_2 molekülünün farklı iç modları (v,j) için Ni_n ($n \leq 20$) topakları ile reaksiyonunda topak üzerinde parçalanarak tutunma olasılıkları, tesir kesiti ve bozunma oran sabitlerinin hesaplamaları yapıldı. Genellikle 0K ve oda sıcaklığı civarında Ni topaklarının kararlı geometrileri ile D_2 molekülünün etkileşimleri incelendi. Ni_9 topağının (Şekil 4.1) farklı izomerleri üzerinde de hesaplamalar yapılarak izomer etkileri araştırıldı. Bunun yanında topak sıcaklığının etkisine de bakıldı. Hesaplanan fiziksel niceliklerin D_2 molekülünün öteleme enerjilerinin fonksiyonları olarak nasıl değiştikleri araştırıldı. Hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle uygunlukları incelenerek potansiyel parametreleri üzerinde değişiklikler yapıldı. Bu bölümde D_2 molekülünün değişik titreşim ve dönme durumları (v,j) için 0.001-1.0 eV arasında çeşitli çarpışma enerjileri alınmakta ve topakla etkileşimi sonucunda elde edilen niceliklerin altında yatan fiziksel mekanizmalar tartışılmaktadır. Literatürde molekül-topak etkileşimleri üzerine yapılmış ilginç pek çok deneysel ve teorik çalışmalara rastlanmaktadır [42, 67-69].

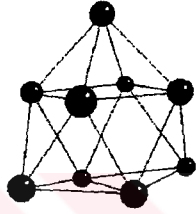
Farklı büyüklüklerdeki Ni topaklarıyla D_2 molekülünün etkileşiminde molekülün parçalanma olasılıkları, tesir kesitleri ve aşağıdaki genel reaksiyon durumu için bozunma oran sabitleri hesaplanarak deneysel çalışmalara ışık tutmak ve yapılmış deneysel değerlere yakın değerler elde edebilmek için

 Ni_8

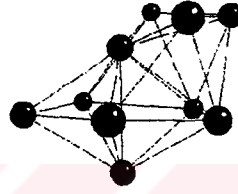
-2.73 eV/atom

 Ni_9 Izomer-I

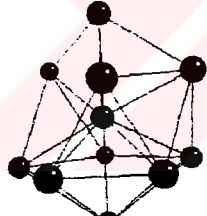
-2.81 eV/atom

 Ni_9 Izomer-II

-2.80 eV/atom

 Ni_{10}

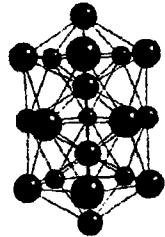
-2.89 eV/atom

 Ni_{11}

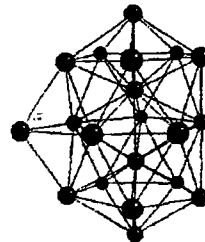
-2.95 eV/atom

 Ni_{12}

-3.04 eV/atom

 Ni_{19}

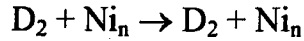
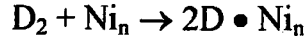
-3.32 eV/atom

 Ni_{20}

-3.32 eV/atom

Şekil 4.1. $\text{D}_2 + \text{Ni}_n$ çarpışma sistemi için kullanılan topakların geometrileri

potansiyel parametrelerinin iyileştirilmesine çalışılmaktadır. Bu çalışmada üzerinde durulan problem, reaktif ve saçılma kanalları için sırayla aşağıdaki reaksiyon formları ile özetlenebilir:



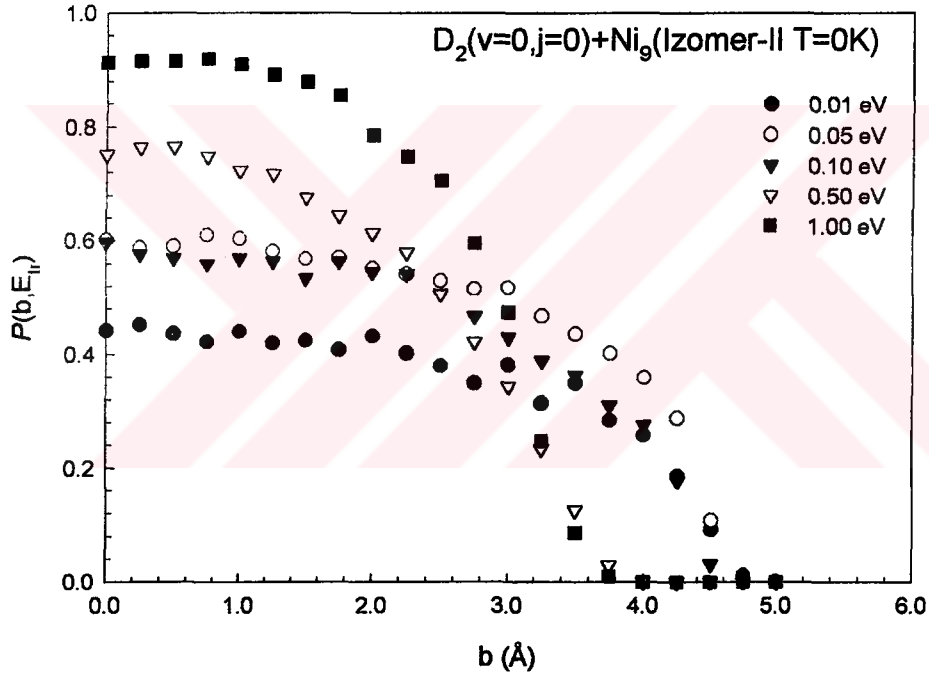
Burada n topaktaki atom sayısını göstermektedir. Bu çalışmada incelemek için seçilen topakların minimum enerji geometrileri ve atom başına düşen enerji değerleri Şekil 4.1'de görülmektedir. Topaktaki atom sayısının artışının reaksiyona etkisini görebilmek için Ni_8 , Ni_9 , Ni_{10} , Ni_{11} , Ni_{12} , Ni_{19} , ve Ni_{20} topakları incelendi. İzomer etkisini görebilmek için ise Ni_9 topağının oda sıcaklığında da yapısını bozmadan koruyabilen iki izomeri üzerinde hesaplamalar yapıldı. Sıcaklık etkisini ve faz değişiminin etkisini görmek için ise kabuk yapıda olan Ni_{19} topağı üzerinde çalışıldı. Ni_{20} topağı üzerinde de molekülün titreşim ve dönme modlarının değişimleri ile elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak verildi.

4.2. Molekülün Parçalanarak Tutunma Olasılıkları

D_2 molekülünün Ni topakları ile olan etkileşimlerinde sistem hareketli atomlardan meydana gelmektedir. Yani topak atomlarının kinetik enerjileri vardır. Yalnız topağın bütün olarak dönme ve ötelenme serbestlik durumları kaldırılmış ve sistemin kütle merkezi koordinat sisteminin orijininde tutulmuştur. Kristal yüzeylerinde olduğu gibi burada da molekül asimptotik bölgeden (8.5 Å) belli bir öteleme enerji değeri ile topak yüzeyine çarpılmaktadır. Burada molekül topağın bütün yüzeyini tarayacak şekilde $b=0$ Å'dan $b=b_{max}$ (b_{max} topak yarıçapından daha büyük bir değerdir) etki (impact)

değerlerine kadar her bir çarpışma enerjisi için 500 yolak üzerinden parçalanarak yüzeye tutunma olasılıkları hesaplandı.

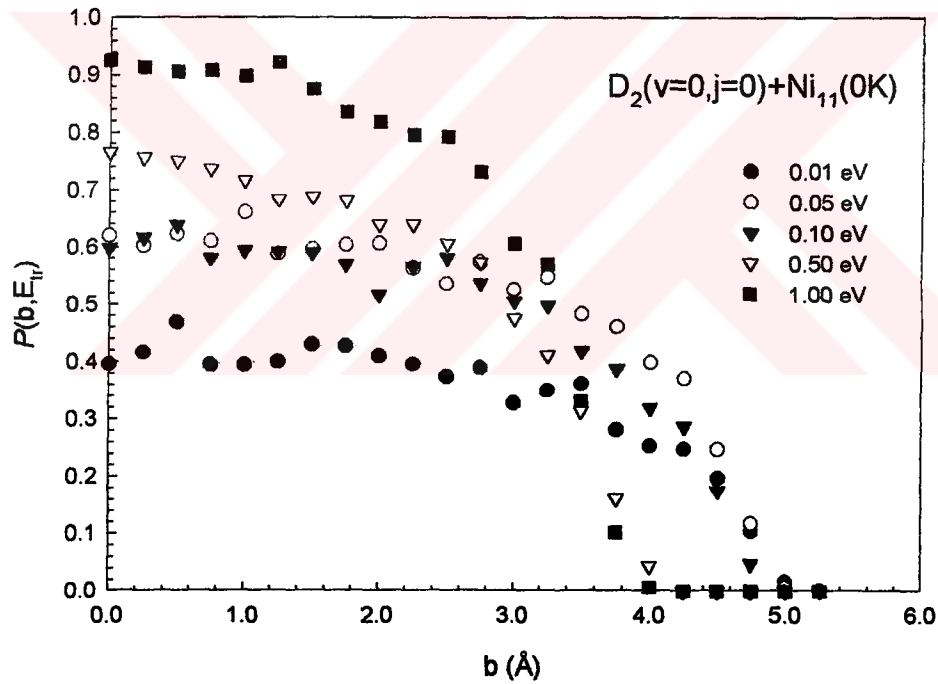
Ni_9 , Ni_{11} ve Ni_{20} topaklarının $T=0\text{K}$ 'deki yapıları üzerine, taban durumunda ($v=0, j=0$) bulunan döteryum molekülünün çeşitli öteleme enerjileri (0.01, 0.05, 0.10, 0.50 ve 1.00 eV) ile çarptığı zaman olasılıkların etki parametresinin fonksiyonu olarak değişimleri Şekil 4.2-4'deki grafiklerde gösterildi.



Şekil 4.2. $\text{D}_2(v=0, j=0) + \text{Ni}_9(T=0\text{K})$ için molekülün parçalanarak tutunma olasılıklarının etki parametresi ile değişimi

Öteleme enerjisindeki artış etki parametresinin düşük değerlerinde, özellikle topağın kütle merkezi doğrultusunda, olasılıkta artışa sebep olmaktadır. Dikkat edilirse indirek etkileşmelerin baskın olduğu çarpışma enerjilerinde 0.01-0.10 eV, sıfırdan farklı olasılık değerleri etki parametresinin yaklaşık olarak 4.5 Å değerine kadar uzanmaktadır. Ama indirek etkileşmenin olmadığı enerjilerde

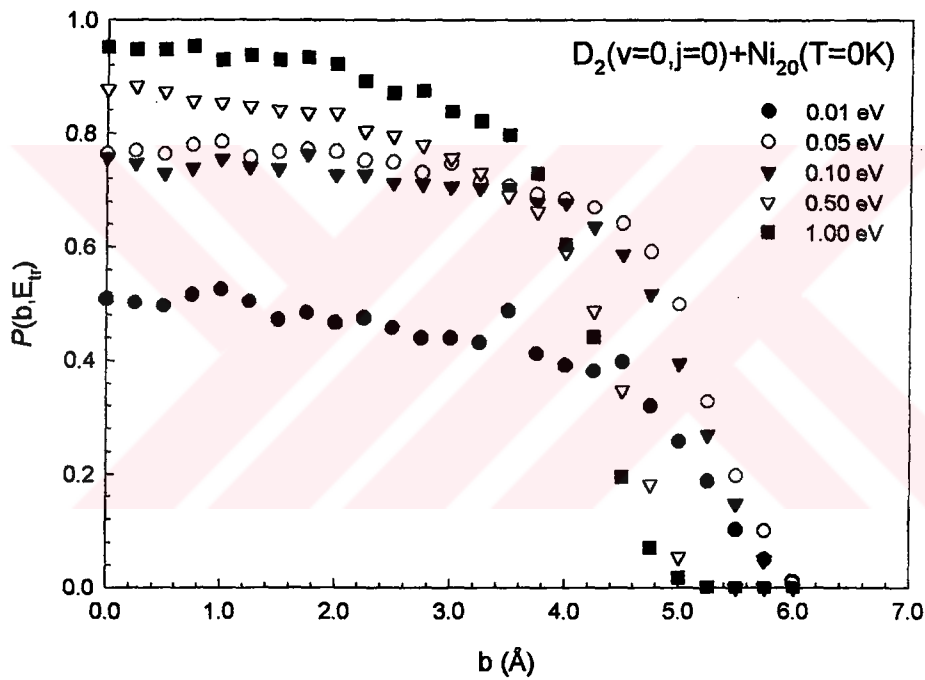
enerji artışının reaktiviteyi artırdığı ve ayrıca $b_{\max}$ değerinde küçülttüğü görülmektedir. Bu durum incelenen bütün topaklarda da gözlemlendi. Topak üzerine düşük enerjilerle gelen molekül topak üzerine tutunarak bir müddet yüzey üzerinde gezindikten sonra çoğunlukla döteryumlar arasındaki bağı koparıp reaksiyona girmektedir. Etki parametresindeki artış ile olasılıklar başlangıçta fazla değişmemekte ama büyüdükçe birden düşüş göstermektedir. Düşmenin başladığı etki parametreleri topağın gerçek kesitinin dışına çıktığı yani molekülün artık topağa teğet yaklaştığı durumlardır. Etkileşme mesafesinin topakların yarıçaplarından daha büyük olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3. $D_2(v=0, j=0) + Ni_{11}(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma olasılıklarının etki parametresi ile değişimi

Olasılık değerlerinin yüksek olduğu 1.00 eV öteleme enerjilerine bakarsak Ni_9 için 2.0 Å da düşmeye başlamakta, 3.0 Å da daha düşük diğer enerjiler için gözlenen olasılık değerlerinin altına düşmekte ve 3.8 Å da sıfırlanmaktadır. Benzer şekildeki düşüş Ni_{11} ve Ni_{20} topaklarında daha yüksek etki

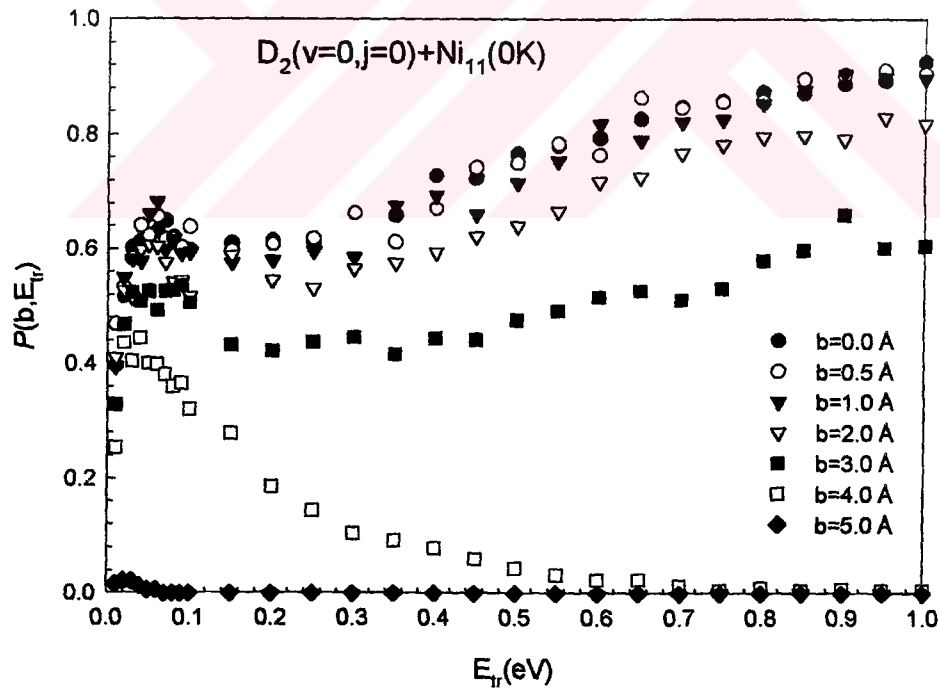
değerlerinde başlamaktadır. Ni_{11} üzerine gelen moleküllerin parçalanma olasılıkları aynı enerji için 2.6 Å etki değerinde düşmeye başlıyor, 3.4 Å'da diğer enerjilerinki ile çakışıyor ve 4.0 Å'da sıfırlıyor. Ni_{20} topağında etki parametresinin 3.8 Å değerinde olasılığın gerçek düşüşe başladığı görülmektedir. Molekül 4.4 Å da 1.0 eV öteleme enerjisi ile topağa çarptığında en az reaktif duruma düşmektedir. Aynı enerji için 5.0 Å civarında herhangi bir reaksiyon meydana gelmemektedir.



Şekil 4.4. $\text{D}_2(v=0, j=0) + \text{Ni}_{20}(T=0\text{K})$ için molekülün parçalanarak tutunma olasılıklarının etki parametresi ile değişimi

Reaktivitenin düşüş göstermeye başladığı ve sıfır olduğu etki değerlerinin topak büyüdükçe büyümesinin sebebi büyük topakların gerçek kesitlerinin ve yüzey alanlarının büyümesidir. Fakat düşük enerjilerle çarpan molekülün, topak kesiti dışında büyük impakt değerlerinde de reaksiyon gözlemlendi. Bunun sebebi ise, topak üzerine yavaş gelen moleküller ile topak arasındaki etkileşme süresinin daha uzun olmasıdır.

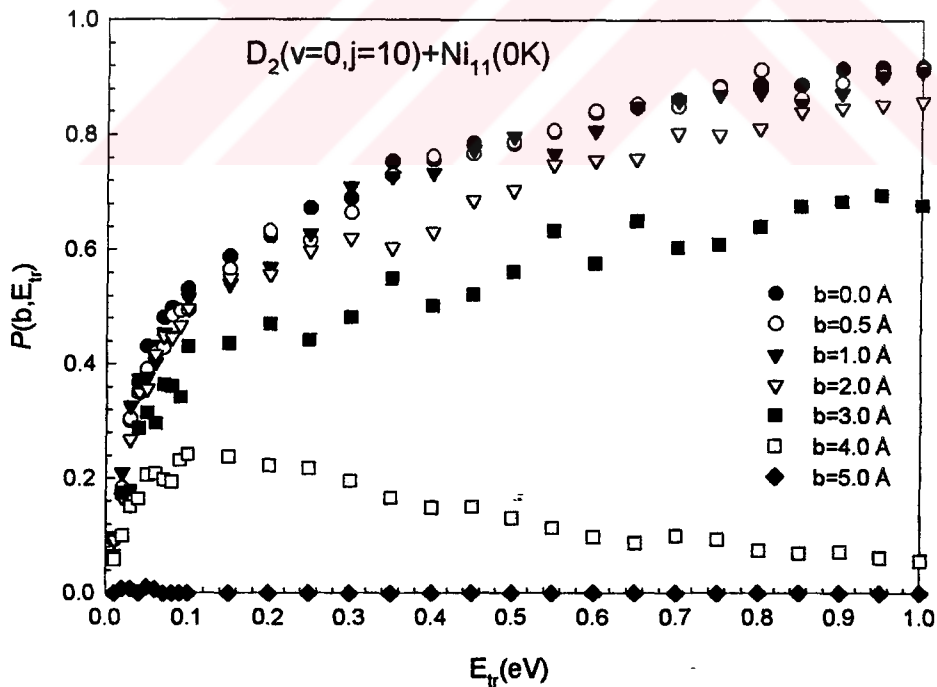
Şekil 4.5-7 deki grafiklerde D_2 molekülünün bazı titreşim ve dönme ($v=0, j=0$ ve 10 ile $v=1, j=0$) değerleri için $T=0K$ sıcaklığındaki Ni_{11} topağı ile etkileşimlerinde parçalanarak tutunma olasılıklarının değişimleri, çeşitli etki parametre değerleri için öteleme enerjilerinin fonksiyonu olarak çizildi. Molekül taban durumunda iken düşük çarpışma enerjisinde ve bütün impakt değerlerinde maksimum değerler gözlemlendi. Küçük impakt değerlerinde çarpma enerjisinin artışı olasılık değerlerinde artışa sebep olurken yüksek olması durumunda ters etki yapmaktadır. Fakat impakt ne kadar büyük olursa olsun düşük enerjilerde molekülün reaksiyon yapması için topağın etkisini hissedecek kadar yakınından geçmesi yeterlidir. Etkileşme süresinin artması indirek mekanizmanın oluşmasına zemin hazırlamaktadır..



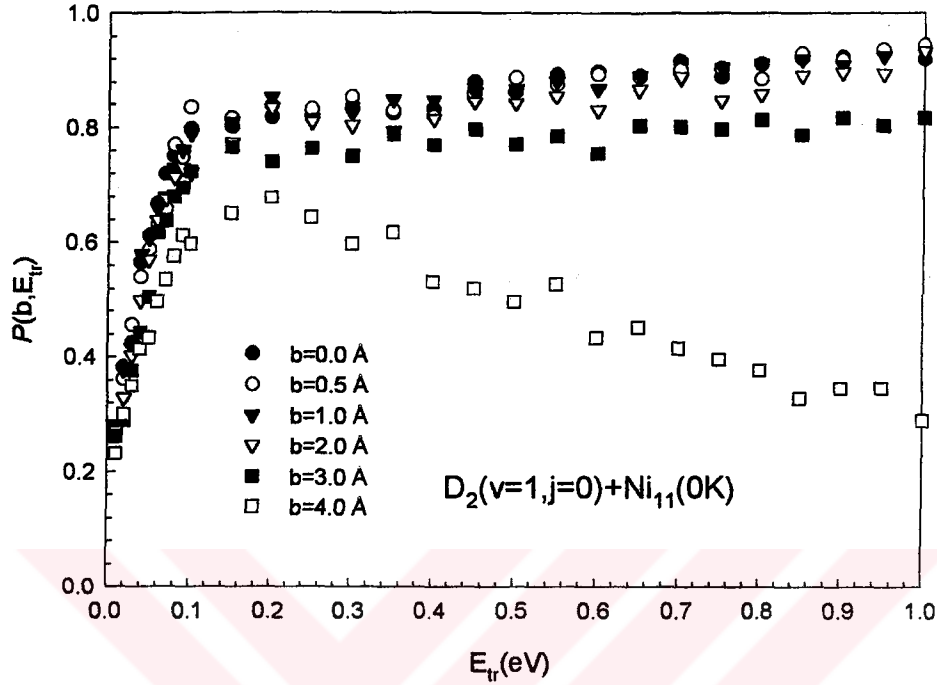
Şekil 4.5. $D_2(v=0, j=0) + Ni_{11}(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma olasılıklarının öteleme enerjisi ile değişimi

Benzer sonuçlar $v=0, j=10$ (Şekil 4.6) ve $v=1, j=0$ (Şekil 4.7) durumlarında da açıkça görülmektedir. Molekülün titreşim modundaki artışın dönme modundaki artıştan daha etkin olduğu burada da gözlemlendi.

Molekül $v=0, j=10$ titreşim ve dönme durumunda topağa çarptığı zaman (Şekil 4.6) düşük etki parametrelerinde olasılık değerlerinin düzgün bir şekilde artış gösterdiği, düşük enerjilerde herhangi bir maksimum değer olmadığı belirlendi. Etki parametresinin büyük değerlerinde olasılıkların enerji arttıkça azaldığı gözlemlendi. Büyük etki değerlerinde $v=1$ için de olasılıkların düşük enerjilerde yükseldiği, yüksek enerjilerde de azaldığı görülmektedir. Bütün durumlarda düşük enerji bölgesine baktığımızda etki değerlerinin küçük değişimleri olasılıklarda ayrılmaya sebep olamamaktadır (Şekil 4.7).



Şekil 4.6. $D_2(v=0, j=10) + Ni_{11}(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma olasılıklarının öteleme enerjisi ile değişimi



Şekil 4.7. $D_2(v=1, j=0) + Ni_{11}(T=0K)$ için molekülün parçalanarak tutunma olasılıklarının öteleme enerjisi ile değişimi

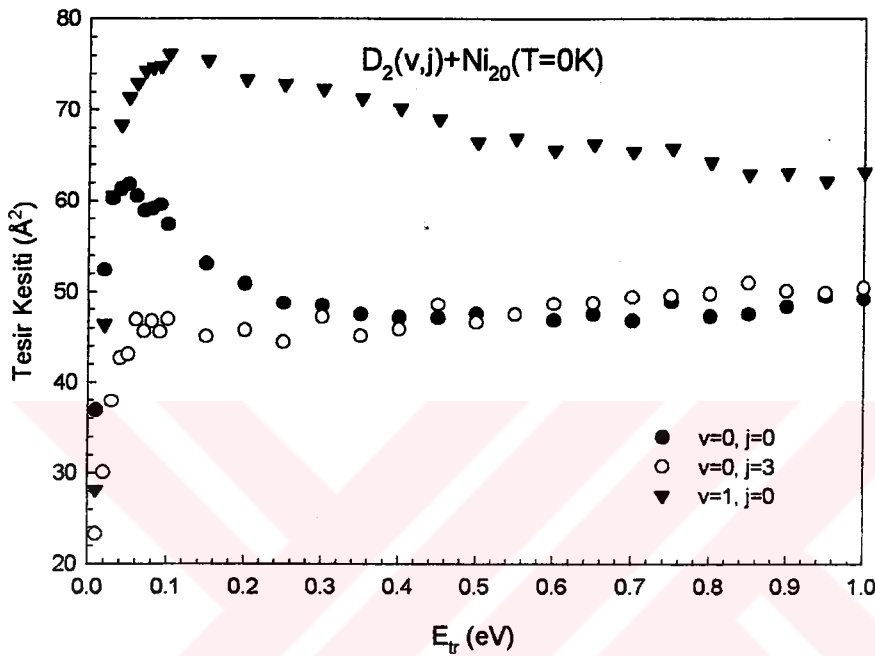
4.3. Tesir Kesitleri

Döteryum molekülünün nikel topakları ile etkileşiminde sistem için tesir kesiti hesabı önemli fiziksel niceliklerden birisidir. Bu kısımda molekülün modlarının, topak izomerinin, büyüklüğünün ve sıcaklığının sistemin tesir kesitlerine etkileri molekülün çarpışma enerjisine göre tartışılacaktır.

4.3.1. Molekülün iç modlarının etkisi

Molekülün titreşim ve dönme modlarının değişiminin reaksiyonu nasıl etkilediği, seçtiğimiz bütün topaklar üzerinde incelediğimiz bir husustur. Bu konuyla ilgili olarak Ni_{20} topağı üzerine farklı modlar ile gelen D_2

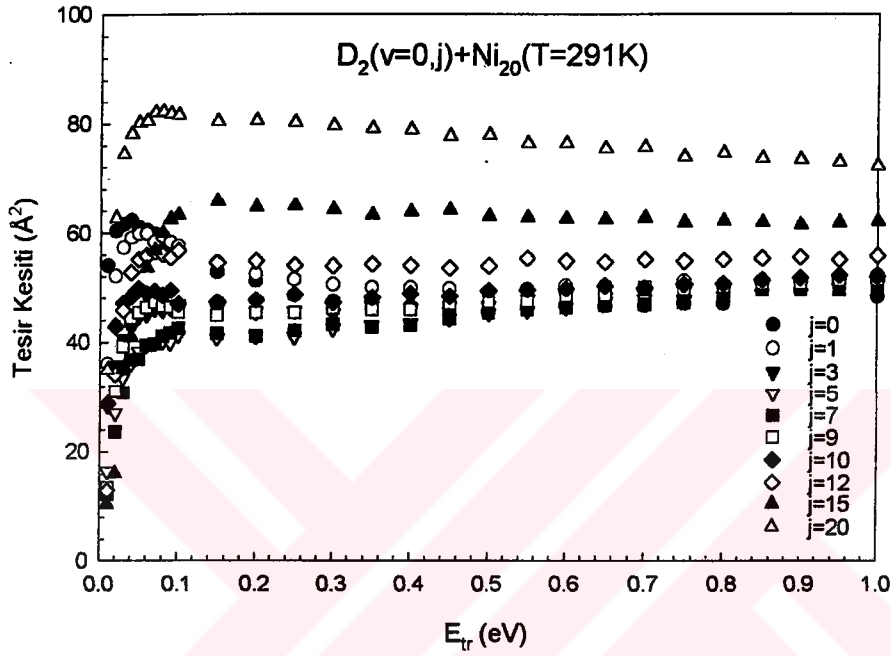
molekölünün tesir kesitlerinin değişimleri topağın $T=0\text{K}$ ve $T=291\text{K}$ sıcaklık değerlerinde hesaplanmıştır. Sonuçlar şekil 4.8-11’de görülmektedir.



şekil 4.8. $D_2(v,j) + Ni_{20}(T=0K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri

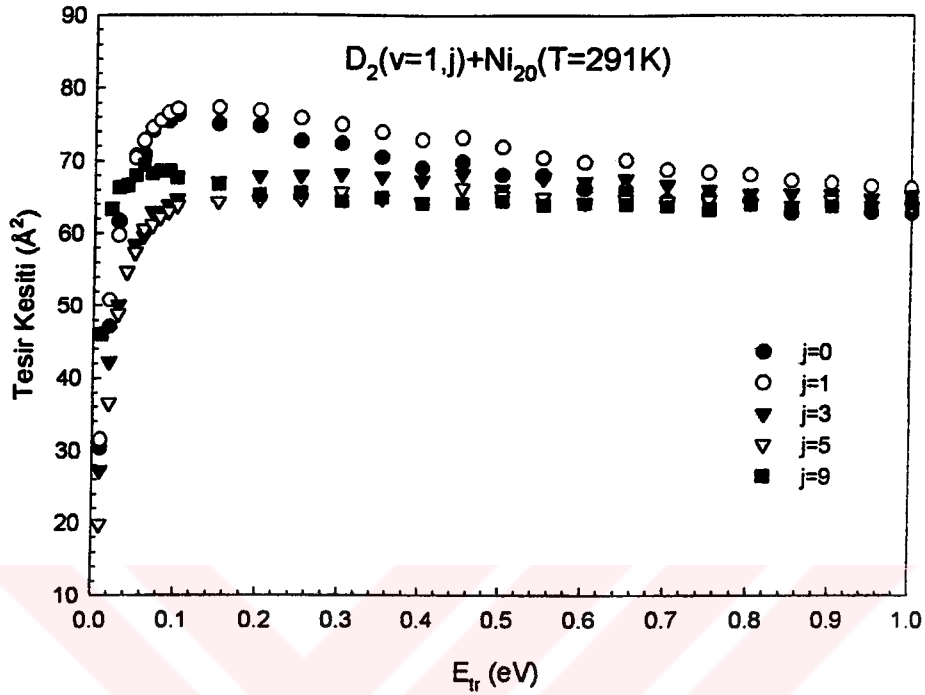
$T=0\text{K}$ ’de iken döteryum ile reaksiyona giren topak-molekül sistemine bakıldığında (şekil 4.8) düşük çarpışma enerjilerinde molekülün dönme durumu $j=0$ dan $j=3$ değerine çıkartıldığında tesir kesiti değerlerinde bir düşme görülmektedir. Düşük enerjilerde yüzeye dönerek gelen moleküllerin topağa tutunması olasılığının azalması, tesir kesitinde ki düşmelere neden olmaktadır. Titreşim modunun değişimi her zaman olduğu gibi reaksiyonu artırmakta ve bu yüzden de $v=1$ olduğu zaman tesir kesitlerinde büyük bir yükselme görülmektedir. Enerji artışı ile düşüş gözlenmesi veya artışın çok az olması indirek mekanizmanın düşük enerjilerde meydana getirdiği etkiyi o enerji bölgelerinde gösterememesinden kaynaklanmaktadır. Hatta molekülün dönme modundaki az değişiklikler de yüksek enerji bölgelerinde pek etkisini

gösterememektedir. Çünkü dönme modları arasındaki enerji farklılıkları yüksek öteleme enerjisine göre oldukça düşüktür. Benzer sonuçlar oda sıcaklığı, $T=291\text{K}$, için de gözlenmiştir.



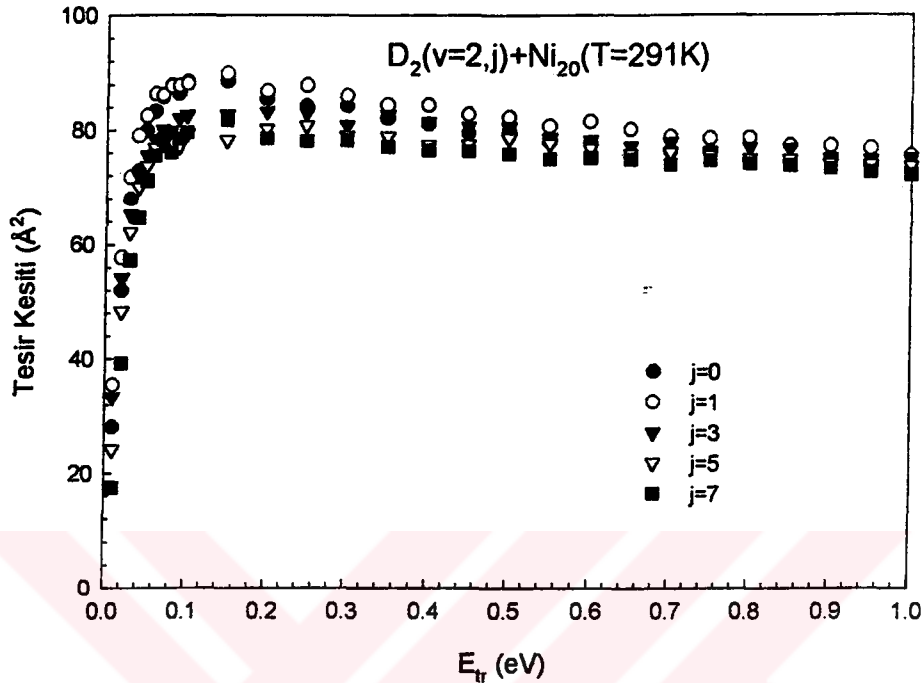
Şekil 4.9. $D_2(v=0,j)+Ni_{20}(T=291\text{K})$ için elde edilen tesis kesiti değerleri

Titreşim modu taban durumunda ($v=0$) iken dönme modlarının değişimlerinin etkisini daha iyi görmek için Şekil 4.9'u incelediğimizde, dönme modundaki sistematik az artışın düşük enerji bölgesinde tesis kesitlerinde düşmeye sebep olduğu ve daha fazla artırıldığında, tekrar yükselmeye sebep olduğu gözlemlendi. Oda sıcaklığındaki topak için $j=1, 3$ ve 5 oluncaya kadar tesis kesitlerinde düşüş meydana gelmekte iken, $j=7, 9, 10, 12, 15$ ve 20 değerlerine artırılırken sistematik olarak tekrar yükselme gözlenmektedir. Yüksek dönme modlarında molekülün iç enerjisinin oldukça artması, tesis kesitlerinde de belirgin artmalara neden olmaktadır.



Şekil 4.10. $D_2(v=1, j) + Ni_{20}(T=291 K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri

Titreşim enerji değerlerinin $v=1$ (Şekil 4.10) ve $v=2$ (Şekil 4.11) seviyelerine yükseltilmesi durumlarında da benzer sonuçlar meydana geldi. Titreşim modunun değişimi genel itibariyle tüm değerlerde bir yükselmeye sebep olurken, dönme modundaki artmaların tesir kesitlerinde ki azalmalara sebep olduğu genel davranışı ortadan kaldıramadı. Molekülün $v=0$ durumundakinin tersine, $v=1$ ve $v=2$ titreşim modlarında $j=0$ 'dan $j=1$ 'e uyarılması reaktiviteyi artırmaktadır. Fakat titreşim modu değişmiş olsa bile dönme modundaki $j=5$ değerine kadar olan artmalarda tesir kesitlerinde düşüş ve sonra yükselme eğilimleri yine görüldü. Hatta düşük çarpışma enerji bölgesindeki maksimumlar her durumda kendini gösterdi. Demek ki molekül topak etkileşmelerinde indirek mekanizma, molekülün topağa yavaş olarak yaklaşmasında her zaman etkisini göstermektedir.



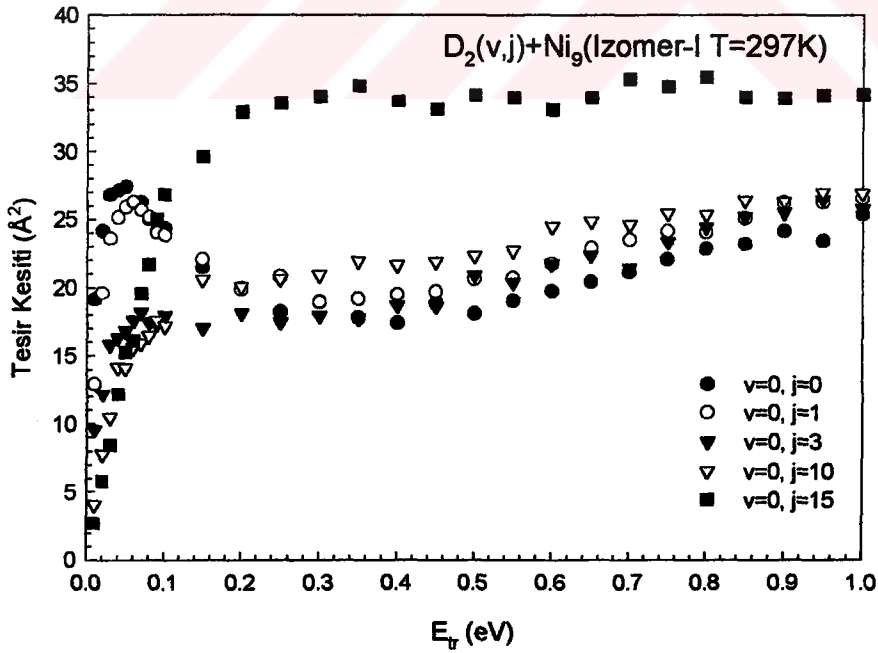
Şekil 4.11. $D_2(v=2,j)+Ni_{20}(T=291K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri

4.3.2. Topak izomeri etkisi

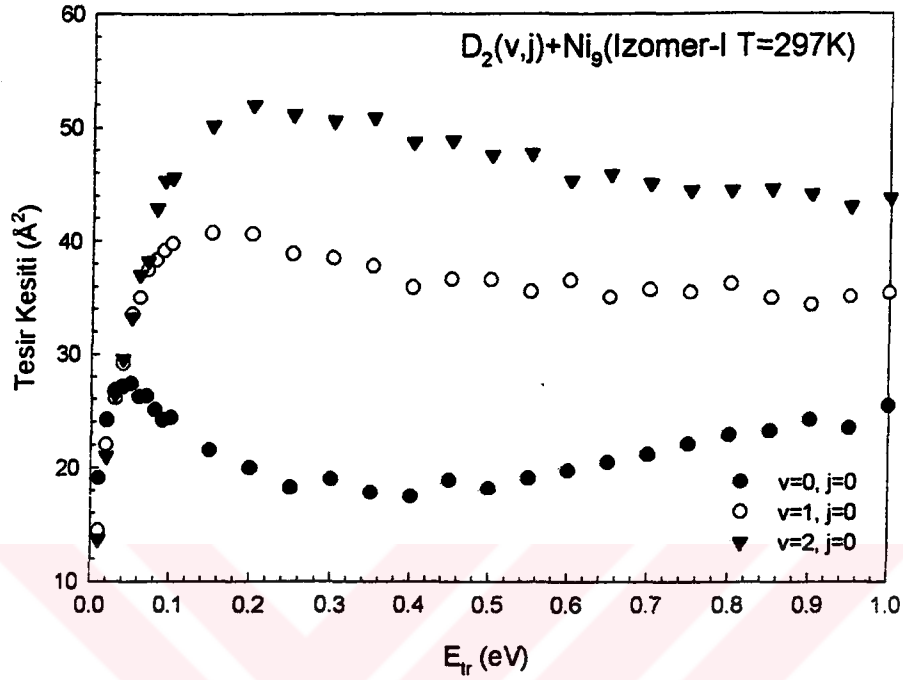
Aynı sayıda atomdan meydana gelmiş bir topağın, geometrik yapıları ve sahip oldukları enerji farklılıkları itibarıyla pek çok değişik izomerine rastlamak mümkündür [73]. Farklı izomerler moleküller ile reaksiyonlarında da farklılıklar göstermektedir [57,58]. Topaktaki atom sayısı arttıkça reaktivitenin izomer farklılığına bağımlılığı da azalmaktadır. Burada Ni_9 topağının Şekil 4.1'de gösterilen oda sıcaklığında da yapılarını koruyabilen iki izomerinin D_2 molekülü ile etkileşiminde elde edilen reaktif tesir kesiti değerleri tartışılacaktır.

İlk izomer için oda sıcaklığında tesir kesitlerinin çarpışma enerjisinin fonksiyonu olarak değişimlerinin molekülün titreşim ve dönme durumlarına bağımlılığı Şekil 4.12'de görülmektedir. Düşük çarpışma enerjilerinde,

molekülün dönme durumlarındaki artış ile ($j=0, 1, 3, 5$ ve 10 oluncaya değin) tesir kesitleri düşüş göstermekte ve $j=15$ olunca belirgin bir artış ortaya çıkmaktadır. Bu eğilimin Ni_{20} topağında da var olduğu görülmüştü ve bütün topaklarda gözlemlendi. İndirek mekanizma düşük enerji bölgesinde yine kendisini göstermektedir. Dönme modu $j=15$ de ilkin düzgün bir artış meydana gelmekte ve çarpışma enerjisinin 0.25 eV değerinin yukarısına doğru azalma veya artmaya rastlanmazken, diğer durumlarda ($j=0$ ve $j=1$) düşük çarpışma enerjilerinde bir maksimum gözlenmekte ve 0.20 eV öteleme enerjisi civarında bir düşme (indirek mekanizmanın ortadan kalkması bu düşmeye neden olmaktadır), çarpışma enerjisindeki artışla tekrar artma gözlenmektedir. Bu yüksek enerji bölgesinde değerler üst üste gelse de dönme modundaki değişimin tesir kesiti değerlerini artırdığı hissedilmektedir.



Şekil 4.12. $D_2(v=0, j) + Ni_9$ (İzomer-I $T=297K$) için elde edilen tesir kesiti değerleri

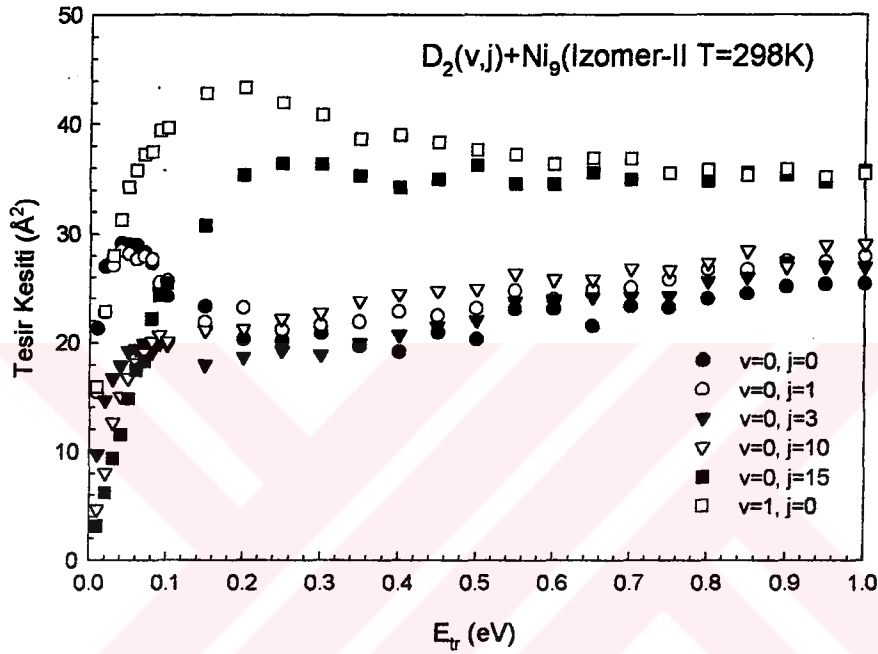


Şekil 4.13. $D_2(v,j=0)+Ni_9$ (İzomer-I T=297K) için elde edilen tesir kesiti değerleri

Yine Ni_{20} topağında gözleendiği gibi bu topakta da titreşim modundaki artma ile reaktivitede artış meydana gelmekte ve tesir kesitleri yükselmektedir (Şekil 4.13). Bu modun $v=0, 1$ ve 2 için eğilimlerin hepsinde de benzer olduğu, düşük enerjili çarpışmalarda rezonans durumunun yaşandığı görülmektedir. Fakat gözlenen maksimumlardan sonra, öteleme enerjisindeki artmanın fonksiyonu olarak beliren düşüş eğilimi titreşim modundaki artış ile azalmakta $v=1$ ve $v=2$ durumlarında minimumlar ortaya çıkmamaktadır.

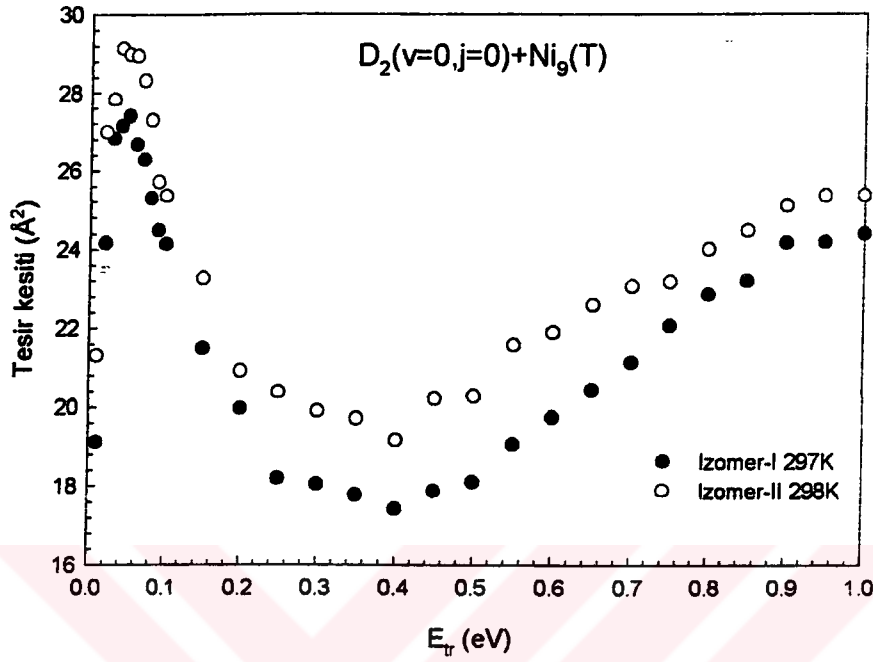
Oda sıcaklığındaki ikinci izomer için elde edilen sonuçların sunulduğu Şekil 4.14'e baktığımızda, tıpkı diğer izomerde olduğu gibi aynı eğilimler korunmaktadır. Titreşim modunun değişmesi dönme modundaki değişimden daha fazla yükselmeye sebep olmakta düşük enerjilerde ve dönme durumlarında maksimum pikler oluşmaktadır. Çarpışma enerjilerinin

yükselmesiyle ($v=1$ titreşim mod durumunda) 1.0 eV değerine kadar tesir kesitlerinde azalma meydana gelmektedir. Dönme modundaki sistematik artışlar da tesir kesitlerinde düşüşe neden olmaktadır.



Şekil 4.14. $D_2(v,j)+Ni_9$ (İzomer-II T=298K) için elde edilen tesir kesiti değerleri

Ni_9 topağının incelediğimiz bu iki izomerinde genel eğilim olarak dönme ve titreşim modlarının etkileri bakımından bir farklılık gözlenmedi. Fakat diğer yandan aynı iç modlara sahip oldukları zaman karşılaştırdığımızda izomer etkisi net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.15). Taban durumlarında ve oda sıcaklığında hazırlanan Ni_9 topağının I. (T=297K) ve II. (T=298K) izomerlerinin karşılaştırıldığı bu grafikte ikinci izomerin tesir kesitlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Aynı şekilde diğer dönme ve titreşim durumlarının da şekillerini çizip baktığımızda hepsinde de birinci izomerin daha az reaktivite gösterdiği gözlemlendi.



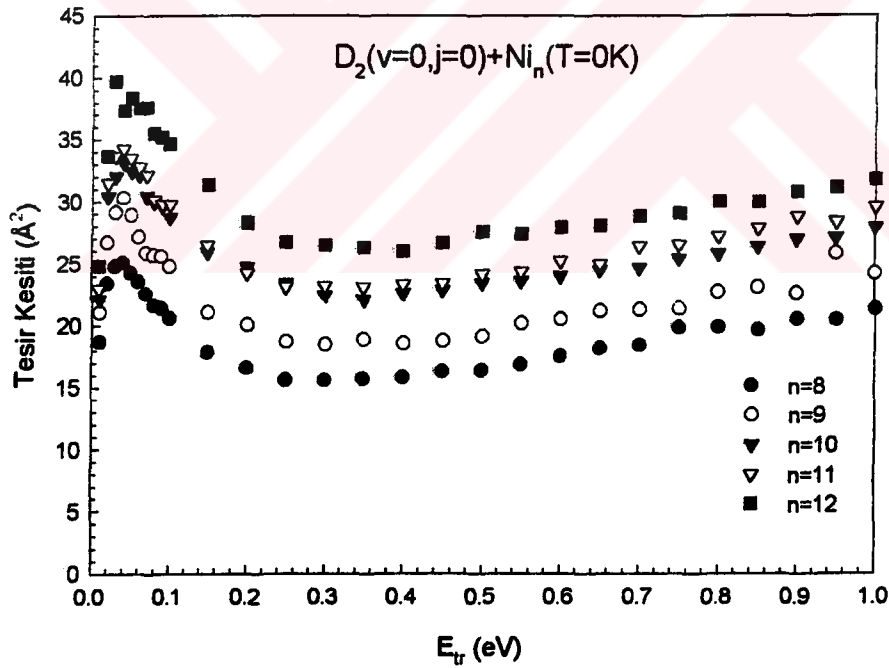
Şekil 4.15. $D_2(v=0,j=0)+Ni_9$ (İzomer-I ve II) için tesis kesitlerinin karşılaştırılması

4.3.3. Topak büyüklüğünün etkisi

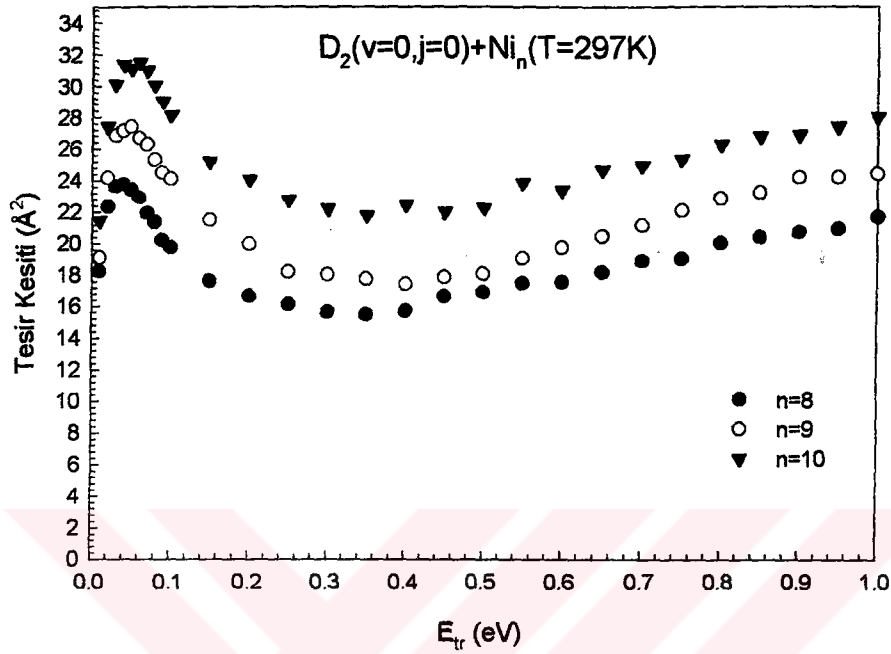
Topaktaki atom sayısının artışı ile etkileşmenin nasıl değiştiğini atom sayılarının artırılması ile elde edilen sonuçları karşılaştırarak anlamak mümkündür.

Şekil 4.16'ye baktığımızda $T=0K$ sıcaklığında değişik sayılarda atomlardan oluşmuş beş Ni_n ($n=8-12$) topağının taban durumundaki döteryum molekülüyle reaksiyonunda tesis kesitlerinin atom sayısına ve çarpışma enerjisine bağlı olarak nasıl değiştiğini görmekteyiz. Topaktaki atom sayısı arttıkça tesis kesiti değerleri de artış göstermektedir. Bu değişim bütün çarpışma enerjilerinde görülmektedir. Bu artış topaktaki atom sayısı $n=14, 19$

ve 20 olduğu zamanlarda da devam etmektedir. Şekilde görüldüğü gibi molekülün öteleme enerjisinin oda sıcaklığına tekamül ettiği 0.05 eV civarında pikler meydana gelmektedir. Peşinden de bütün topaklar için 0.30 eV civarında minimum değerler gözleniyor ve sonrada artan bir eğilim devam ediyor. Bu davranış bütün durumlar için gözlemlendi. Düşük çarpışma enerjilerinde (0.05 eV) civarında etkisini maksimum düzeyde gösteren indirek etkileşme, minimumların gözlemlendiği bu enerji (0.30 eV) değerlerinde etkisini ihmal edilecek kadar az göstermekte ve bitmektedir. Moleküllerin öteleme enerjisindeki artışa bağlı olarak yüzeyde parçalanarak kalma olasılıkları artmaktadır.

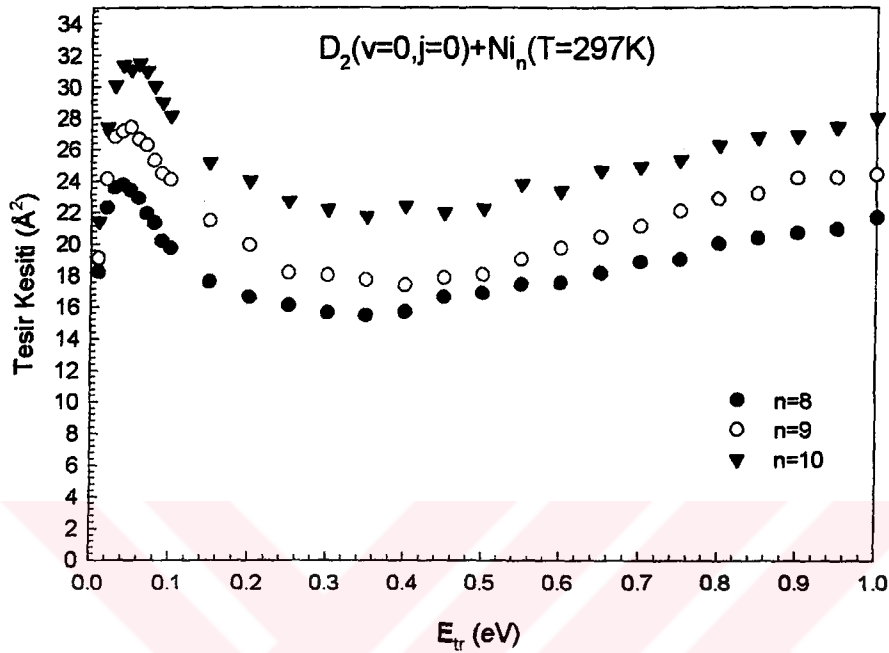


Şekil 4.16. $D_2(v=0, j=0) + Ni_n$ ($n=8-12$ $T=0K$) için elde edilen tesir kesiti değerleri



Şekil 4.17. $D_2(v=0, j=0) + Ni_n (n=8-10)$ $T=297K$ için elde edilen tesir kesiti değerleri

Aynı şekilde oda sıcaklığında $T=297K$ 'de hazırlanan Ni_n ($n=8-10$) topaklarının, taban durumundaki D_2 molekülü ile etkileşiminde, Şekil 4.17'deki elde edilen değerlerini incelediğimizde de topak büyüklüğünün artışına bağlı olarak tesir kesiti artışının varlığını görüyoruz. Yine düşük çarpışma enerjilerinde rezonans meydana geliyor. İki grafiği karşılaştırdığımızda aynı büyüklükteki topakların sıcaklığının artışı ile değerlerin düştüğünü yani reaktivitede zayıflama olduğunu görürüz. Bir sonraki alt bölümde bu konu incelenecektir.

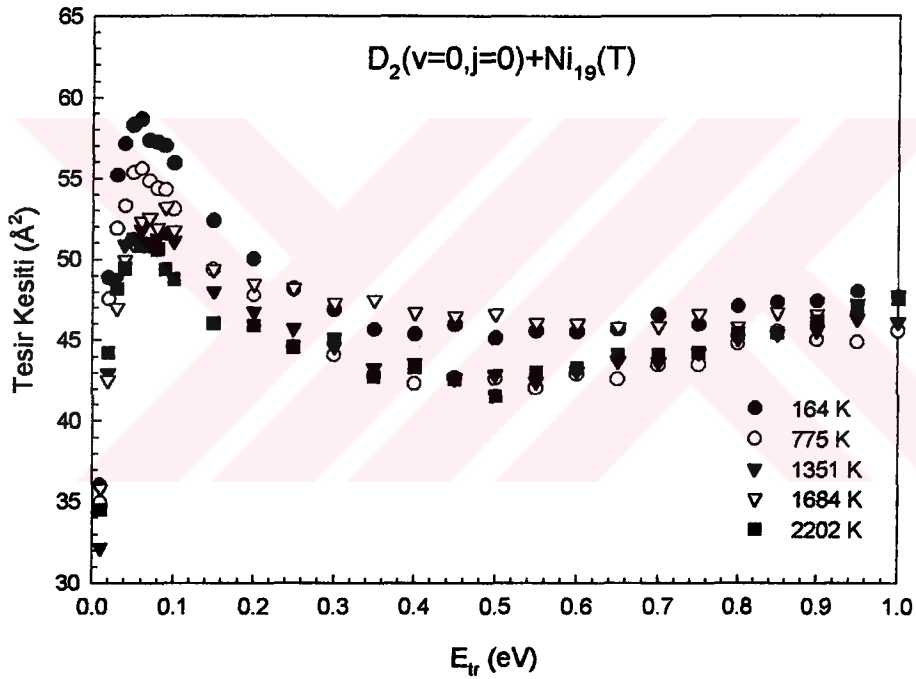


Şekil 4.17. $D_2(v=0, j=0) + Ni_n (n=8-10)$ $T=297K$ için elde edilen tesis kesiti değerleri

Aynı şekilde oda sıcaklığında $T=297K$ 'de hazırlanan Ni_n ($n=8-10$) topaklarının, taban durumundaki D_2 molekülü ile etkileşiminde, Şekil 4.17'deki elde edilen değerlerini incelediğimizde de topak büyüklüğünün artışına bağlı olarak tesis kesiti artışının varlığını görüyoruz. Yine düşük çarpışma enerjilerinde rezonans meydana geliyor. İki grafiği karşılaştırdığımızda aynı büyüklükteki topakların sıcaklığının artışı ile değerlerin düştüğünü yani reaktivitede zayıflama olduğunu görürüz. Bir sonraki alt bölümde bu konu incelenecektir.

4.3.4. Topak sıcaklığının etkisi

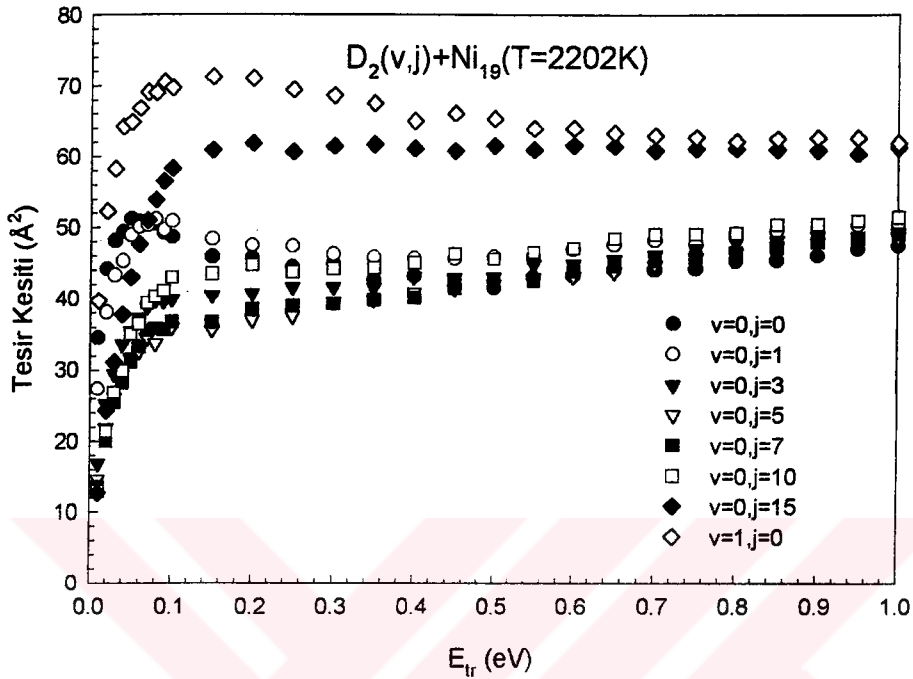
Bundan önceki kısımlarda çeşitli büyüklüklerdeki topaklar için 0K ve oda sıcaklığında elde edilen tesir kesitlerinden örnekler verildi. Oda sıcaklığına çıkartılan topakların reaktivitelerinde çok düşük oranda da olsa azalma gözlemlendi. Topak sıcaklığının daha fazla artırıldığı durumlarda sıcaklığın etkisi daha belirgin hale gelmektedir.



Şekil 4.18. $D_2(v=0, j=0) + Ni_{19}(T)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri

Kararlı geometrisi kabuklu yapı olan Ni_{19} topağının farklı sıcaklıklarda hazırlanmış durumlarının, döteryum molekülü ile olan reaksiyonundan hesaplanan tesir kesitlerinin değişimi Şekil 4.18’de verildiği gibidir. Kesitleri sıcaklıkla ters orantılı olarak düşüş göstermektedir. Sıcaklığın $T=164K$ olduğu durumda topak oda sıcaklığının altında ve hala kararlı yapıdaki geometrisini korumaktadır. Sıcaklık $775K$ olduğu zaman topak yavaş yavaş erimeye

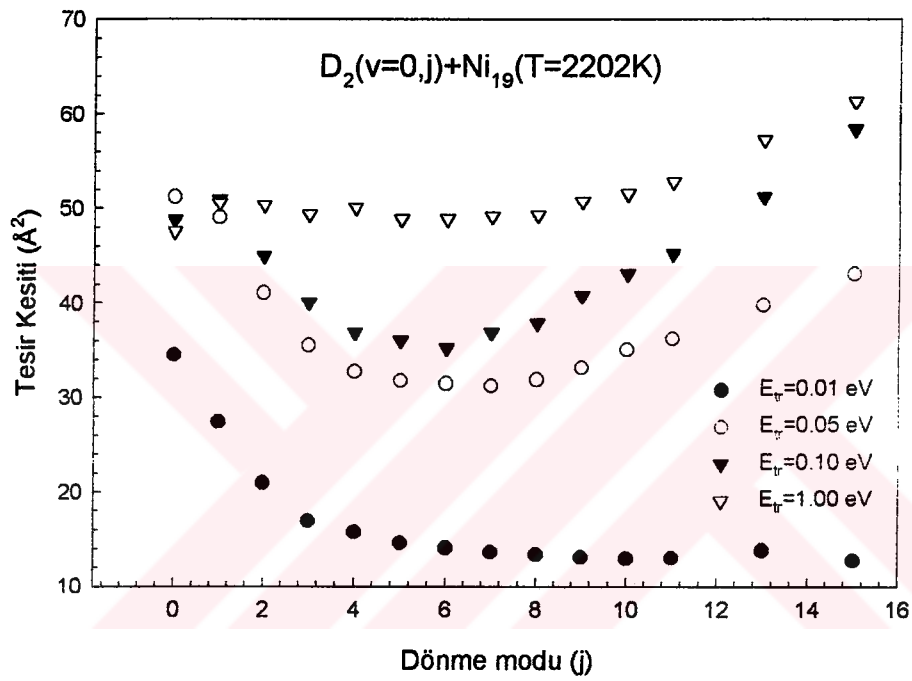
başlamaktadır. Topak 1351K, 1684K ve 2202K sıcaklık değerlerine sahip oluncaya kadar ısıtıldığı zaman artık sık sık faz değişimi göstermekte, kararlı yapıdaki geometrisi tamamen bozulmuş durumdadır. Sıcaklığın etkisi düşük çarpışma enerjilerinde daha belirgin iken, yüksek değerlerde birbirlerine yakın sonuçlar elde edilmektedir. Sıcaklık artışı ile topak atomları kinetik enerji kazanmakta ve daha fazla titreşim göstermektedir. Bu da üzerine gelen molekül atomları ile çarpıştığı zaman molekülün saçılmasına sebep olmaktadır. Ayrıca molekül yüzey etkileşimleri ile ilgili bir önceki bölümde de anlatıldığı gibi hedefin açık bölgelerine gelen moleküllerin parçalanarak yüzeyde kalma olasılıkları daha yüksektir. Sıcaklık artışı ile hareketliliği artan topak atomları topak yüzeyinde molekülün açık alanlara düşme olasılığını azaltmaktadır. Dolayısıyla moleküller düşük enerjili topak yüzeylerine geldiği zaman gördüğü açık yüzeyleri bulamadığı için saçılma kanalına düşmekte, sonucta da tesir kesitlerinde düşme gözlenmektedir. Bu durum indirek



Şekil 4.19. $D_2(v,j) + Ni_{19} (T=2202K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri

Molekülün dönme enerji modunu az artırdığımızda önce tesir kesitlerinde düşmeye, daha fazla artırdığımızda ise tekrar artmaya sebep oldu. Şekil 4.20’de molekülün farklı öteleme enerji bölgelerinden seçilmiş 0.01, 0.05, 0.10 ve 1.00 eV değerleri için dönme modlarının $j=0-15$ arasında alındığı zaman tesir kesiti değerlerinin nasıl değiştiği görülmektedir. Düşük 0.01 eV çarpışma enerjisinde dönme durumunun artırılması tesir kesitinin düzgün bir biçimde azalmasına sebep olmaktadır. Bütün enerji değerlerinde molekülün dönme modundaki artışları düşüş meydana getirdi. Enerjinin 1.00 eV kadar yüksek olduğu durumlarda pek etkili olmamakla beraber oda sıcaklığına denk gelen 0.05 eV öteleme enerjisinde $j=7$ ve 0.10 eV için ise $j=6$ da minimum değerler gözlenmektedir. Şekil.4.19’da da $j=5$ değerine kadar tesir kesitinde düşüş var ve sonra artan j değerleri ile tekrar artmaya başlamaktadır. Molekülün 0.10 eV ve 1.00 eV enerjilerle çarpıştığı zaman dönme durumu $j=0$

dan $j=1$ değerine çıkartıldığında ilkin tesir kesiti değerlerinde az bir miktar yükselmeye sebep olduğu gözlemlendi (bu artma gerçekte hata payı içerisinde olduğundan tesir kesitinde bir değişiklik olmadığıda söylenebilir).

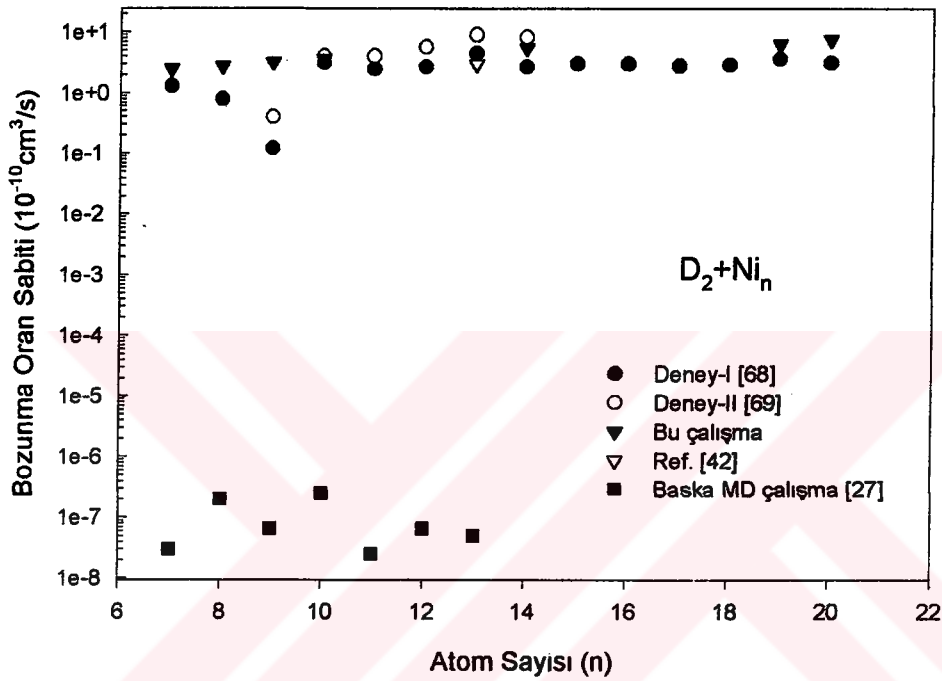


Şekil 4.20. $D_2(v=0,j)+Ni_{19}(T=2202K)$ için elde edilen tesir kesiti değerleri

4.4. Bozunma Oranı Sabitleri

Molekül topak çarpışma reaksiyonlarında bir başka önemli nicelik de bozunma oranı (rate constant) sabitleridir. Bu fiziksel niceliğin hesaplanması ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması kullanılan potansiyel parametrelerinin güvenilirliği açısından çok önemlidir. Bu amaçla Ni_{19} topağının daha önceden önerilen LEPS parametre setleri [27] ile elde ettiğimiz değerlerin deneyle uyuşmadığını gördükten sonra, potansiyelin molekül atomu (döteryum) ile topak atomu (nikel) arasındaki etkileşme ile ilgili D_H (eV) ve D_2 (eV) enerji parametrelerinin değerlerini test ederek, deneyle elde edilen bozunma oranı sabitlerine yaklaşıncaya kadar artırdık ve önerilen değerlerin %10 oranında artırılması ile uygunluk sağlandı. Normal önerilen parametre değerleri ile 0K sıcaklığında Ni_{19} topağı için 7.38×10^{-11} cm³/s ve Ni_{20} topağı için 4.57×10^{-11} cm³/s bozunma oranı sabitleri hesaplandı. Aynı şekilde oda sıcaklığında Ni_{19} (T=305K) ve Ni_{20} (T=291K) topakları için hesaplanan bozunma oranı sabitleri ise sırasıyla 6.32×10^{-11} cm³/s ve 3.48×10^{-11} cm³/s olarak bulundu. Bu değerlerin hiçbirisi deneyle uygun değildir. Yeni parametreler ile yapılan hesaplamalar ile elde edilen bozunma oranı sabitleri Şekil 2.21’de deneyle karşılaştırıldı. Çeşitli Ni_n ($n \leq 20$) topaklarının taban durumundaki molekül ile reaksiyonu için hesaplanan oran sabitleri deneyle uyum gösterdi. Burada topaklar oda sıcaklığı civarındadır. $D_2 + Ni_{13}$ çarpışma sistemi için aynı değerlerle hesaplanan [42] oran sabiti değeri de uyum içerisindedir. Grafikte de açıkça görüldüğü gibi bir başka MD simülasyon ile benzer yolla hesaplanan bozunma oranı sabitleri [27] deneyle hiç uyum göstermemektedir. Bu çalışmada hesaplanan değerler içerisinde Ni_9 topağında bir farklılık gözlemlendi. Bu durum deneysel çalışmaların kendi aralarında da belirmektedir. Ayrıca bu topaktaki ilginç düşüş paladyum topağı ile ilgili deneysel sonuçlarda da gözlenmiştir[67]. Böyle beklenmedik bir sonuç Ni_9 topağı üzerine ayrıntılı

inceleme yapmaya yönlendirdi. Farklı izomerleri üzerinde de tesir kesiti ve bozunma oranı sabitleri hesaplandı.



Şekil 4.21. D_2+Ni_n ($n \leq 20$) için bozunma oranı sabitleri

Ni_9 topağının oda sıcaklığında da yapısını koruyan bu iki izomerin haricinde iki farklı daha az kararlı olan izomer üzerinde de $T=0K$ de bozunma oran sabitleri taban durumundaki molekül için hesaplandı. Buradaki izomerler için sırasıyla $3.67 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ ve $3.36 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ değerleri elde edilirken diğer iki izomer için, $3.49 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ ve $3.33 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ oran sabitleri hesaplandı. Oda sıcaklığında burada incelenen iki izomere ait oran sabitleri Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi dönme modundaki değişimler bozunma oranı sabitlerinde düşmeye sebep olurken titreşim modundaki artma ile bariz bir şekilde değerler büyümektedir. İzomerlerdeki farklılık tesir kesiti hesaplamalarında olduğu gibi burada da açıkça etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.1. $D_2(v,j)+Ni_9$ için hesaplanan bozunma oranı sabitleri

v,j	Bozunma oran sabitleri	
	$(10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s})$	
	İzomer-I T=297K	İzomer-II T=298K
0,0	3.14	3.38
0,1	2.88	3.19
0,3	1.95	2.17
0,10	1.61	1.85
0,15	1.78	1.79
1,0	3.82	3.94
2,0	3.99	

Ni_8-Ni_{12} topaklarının taban durumdaki D_2 molekülleriyle olan reaksiyonları için $T=0K$ 'de hesaplanan değerler Çizelge 4.2'de görülmektedir. Açıkça görüldüğü gibi $D_2(v=0,j=0)+Ni_n$ ($n=8-12$) için bozunma oranı sabitleri topak büyüklüğünde meydana gelen artış ile yükselme göstermektedir. Bu artış aynı şartlarda Ni_{20} için $7.09 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ değerine çıkmaktadır.

Çizelge 4.2. $D_2(v=0,j=0)+Ni_n$ ($n=8-12$) için $T=0K$ 'de hesaplanan bozunma oranı sabitleri

n	Bozunma oran sabitleri
	$(10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s})$
8	2.86
9	3.67
10	3.80
11	3.93
12	4.46

$D_2(v,j)+Ni_{11}(T=0K)$ sistemi için elde edilen sonuçlar incelendiği zaman da (Çizelge 4.3) dönme modundaki artışın Ni_9 topağında olduğu gibi, bozunma oran sabitlerinde düşmeye sebep olmaktadır. Fakat dönme modu değerleri arttıkça azalma aralığı kısalmakta bu da daha fazla artırıldığı zaman tekrar yükseleceğini göstermektedir.

Çizelge 4.3. $D_2(v,j)+Ni_{11}(T=0K)$ için hesaplanan bozunma oranı sabitleri

v,j	Bozunma oran sabitleri
	$(10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s})$
0,0	3.93
0,1	3.66
0,3	2.56
0,5	2.16
0,7	2.03
0,10	2.01

Çizelge 4.4'de $D_2(v,j)+Ni_{20}(T=291K)$ için hesaplanan bozunma oranı sabitleri görülmektedir. Oda sıcaklığı civarında topak üzerinde reaksiyona giren döteryum molekülünün titreşim ve dönme modlarının çeşitli durumları için hesaplanan bozunma oranı değerleri de benzer şekilde değişmektedir. Molekül $v=0$ titreşim değerinde iken oran sabitleri dönme modunun $j=7$ oluncaya kadar artması ile azalma göstermekte ve $j=9$ ve $j=20$ arasında değişik değerler için yükselme eğilimine girmektedir. Titreşim modlarının $v=1$ ve $v=2$ şeklinde artması diğer topaklarda olduğu gibi burada da artmaya sebep olmaktadır. Bu titreşim modlarına sahip molekülün dönme modları artırılınca da yine $v=0$ durumunda olduğu gibi bu kez $j=9$ değerine kadar düşmeye sebep olmaktadır. Aynı eğilimler incelenen bütün topaklarda gözlemlendi. Benzer özellikler topağın 0K'deki değerlerinde de görüldü.

Çizelge 4.4. $D_2(v,j)+Ni_{20}$ ($T=291K$) için hesaplanan bozunma oranı sabitleri

v,j	Bozunma oran sabitleri
	($10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$)
0,0	7.48
0,1	6.97
0,3	5.23
0,5	4.32
0,7	4.19
0,9	4.97
0,10	6.75
0,12	5.88
0,15	5.25
0,20	9.14
1,0	7.92
1,7	7.77
1,9	7.66
2,0	8.90
2,1	9.35
2,3	8.62
2,5	8.14
2,7	7.69
2,9	7.34

Topak sıcaklığındaki artış ve katı fazdan sıvı faza geçirilmiş olan bir topak üzerinde de bu durumlar incelendi. Küresel yapıdaki Ni_{19} topağının bazı sıcaklık değerleri için hesaplanan bozunma oran sabitleri Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi değişmektedir. Topak sıcaklığındaki artma D_2+Ni_{19} çarpışma sisteminde reaktiviteye ters yönde bir etki yapmaktadır. Tesir kesitleri ile ilgili kısımda da tartışıldığı gibi topak sıcaklığı artışı üzerine gelen molekülün saçılma kanalına düşme olasılığını artıran bir faktördür. Topağın tamamen sıvı faza geçmiş olduğu 2202K sıcaklığında da en düşük bozunma oran sabiti hesaplandı. Topağın sıvı fazda olduğu $T=2202K$ durumunda yine $v=0$ iken

(Çizelge 4.6) molekülün dönme durumu $j=7$ değerine kadar oran sabitleri düşüş gösterirken $j=9$ ve $j=10$ değerlerinde yükselmektedir. Titreşim modunun artmasıyla da artış gözlenmektedir.

Çizelge 4.5. $D_2(v=0, j=0)+Ni_{20}$ (T) için hesaplanan bozunma oranı sabitleri

T(K)	Bozunma oran sabitleri
	($10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$)
164	6.74
775	6.41
1684	6.04
2202	5.96

Çizelge 4.6. $D_2(v, j)+Ni_{19}$ (T=2202K) için hesaplanan bozunma oranı sabitleri

v, j	Bozunma oran sabitleri
	($10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$)
0,0	5.96
0,1	5.61
0,3	4.09
0,5	3.61
0,7	3.57
0,9	3.93
0,10	4.95
1,0	7.71

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, genel hatları ile molekül-yüzey ve molekül-topak etkileşmeleri iki ana bölümde sunuldu. Nikel kristalinin (100), (110) ve (111) yüzeylerinin tepe, köprü, merkez gibi özel noktaları üzerine çarpan döteryum (D_2) molekülün reaktif ve reaktif olmayan saçılma kanalları çalışılarak, yüzey topolojisinin, molekülün titreşim ve dönme modları ile çarpışma enerjisinin etkileşmeye etkileri araştırıldı. Nikel topakları ile aynı molekülün etkileşmelerinde de çeşitli fiziksel nicelikler hesaplandı ve bunların altında yatan mekanizmalar tartışıldı.

Molekül yüzey etkileşmeleri hem deneysel hem de teorik olarak çok çalışılan konulardandır. D_2 molekülünün nikel (100), (110) ve (111) yüzeylerinin ortak noktalarında elde edilen parçalanarak yapışma olasılıklarına baktığımızda yüzeylerin reaktiviteye etkilerinin çok farklı olduğu görüldü. Genel eğilime bakıldığında Ni(111) yüzeyinin diğerlerinden daha reaktif, yani bu yüzeye çarpan moleküllerin parçalanarak yapışma olasılıklarının daha yüksek olduğu görülmektedir (atom yoğunluğunun yüksek olduğu yüzeyler daha reaktif davranmaktadır). Bu durum yüzeyin topolojisine bağlı olarak da değişmektedir. Molekülün yüzey atomlarının tepesine çarptığı durumlarda Ni(100) ve Ni(110) yüzeylerinde eşik enerjilerine rastlandı. Tepe için (111) yüzeyinin en reaktif olduğu kesin ama molekül komşu atomların arasındaki nokta olan köprü bölgelerine çarptığı zaman (110) yüzeyinin uzun köprüsünün en reaktif bölge olduğu sonucuna varıldı. Merkez noktaları için ise her ne kadar (111) yüzeyi en reaktif olsa da düşük çarpışma enerjilerinde (110) yüzeyinin yüzeyler içerisinde en reaktif olduğu tespit edildi. Düşük çarpışma enerjilerinde reaksiyon oluşma olasılıklarında yükselme meydana gelmesinin sebebi, 0.1 eV'den düşük özellikle oda sıcaklığı civarına (0.05 eV) karşılık gelen enerji bölgelerinde ki indirek etkileşmelerin daha etkin olmasıdır.

Yüzeye yavaş yaklaşan moleküller yüzey üzerinde açık bölgelere kayabilmekte ve uygun pozisyona geldiği zaman parçalanarak yüzeyde kalmaktadır. Bu yüzden düşük enerji bölgelerinde dalgalanmalar meydana gelmekte ve maksimum değerler elde edilmektedir. Hesaplamalarımızda gözlemlediğimiz indirek etkileşme mekanizması H_2/Ni ve diğer bazı geçiş metal kristal yüzeyi etkileşmeleri ile ilgili deneysel [11] ve çeşitli teorik [5] çalışmalarda da 0.1 eV'dan düşük enerji bölgelerinde etkin olduğu görülmüştür. Aynı şekilde bu mekanizma molekül topak (D_2+Ni_{13}) çarpışma sistemlerinin simülasyonlarında da gözlenmiştir[42]. Çarpışma enerjisinin yüksek olduğu durumlarda bu etki ihmal edilecek kadar düşüktür. Bu durum molekülün iç enerji (titreşim ve dönme) modlarının yükseltilmesi ile de etkisini kaybetmediği $j=0, 1, 3$ ve 10 durumlarının hemen hepsinde gözlemlendiği gibi $v=1$ değişiminde de gözlemlendi. Yüzeylerin merkez ve uzun köprü gibi açık olan bölgelerinin özellikle düşük çarpışma enerjilerinde molekülün yüzeye daha çok reaksiyona girmiş olması indirek mekanizmanın açık hedeflere gelen moleküller üzerinde daha etkili olduğunu göstermektedir. Çarpışma enerjilerinin artışı genellikle molekülün yüzeye reaksiyona girme olasılığını artırmaktadır. Molekülün toplam enerjisinde artış meydana gelmesi bu sonucu verirken, dönme enerjileri artırılırken durum böyle olmamaktadır. Molekülün dönme modundaki artış ile önce, genellikle, reaktivite düşüş göstermekte ve sonra tekrar yükselmektedir. Benzer sonuçlara bakır (Cu) yüzeyleri ile etkileşimlerde de rastlanmıştır [15, 26]. Yüzeyin özel noktalarında farklılık olsa da düşük çarpışma enerjilerinde olasılıklarda çoğunlukla dalgalanmalar meydana geldi. Titreşim enerjisinin artırılması ise ($v=0$ dan $v=1$) yüzeyde parçalanıp tutunan moleküllerin sayısında çok belirgin bir artışa sebep oldu. Taban durumundan ($v=0, j=0$) molekülün dönme modu $j=10$ 'a getirilmesi sonucu hesaplanan olasılık değerleri ile $v=1$ yapıldığı zaman ki değerler karşılaştırıldığında ikinci durumda daha yüksek olasılıklar görüldü. Oysa ki taban durumundan molekülün ($v=0, j=10$) durumuna veya ($v=1, j=0$) durumuna

çıkartılması ile sahip olacağı enerjiler (sırasıyla -4.12 ve -4.14 eV) birbirine yakın, hatta titreşim enerji durumunun uyarılması ile kazandığı enerji daha düşüktür. Buna rağmen titreşim modundaki değişme reaktivitenin daha çok artışına neden olmaktadır. Çünkü molekülün yüzeyle reaksiyona girmesi atomlarının aralarındaki bağların kopmasına bağlıdır. Titreşim modunu artırmakla doğru moda enerji vermiş oluyoruz. Bütün yüzeylerde ve yüzeylerin bütün noktalarında bu sonuç korunmaktadır. Deneysel olarak bu kadar ayrıntılı inceleme yapmak mümkün değildir. Bu tip çalışmaların yapılması araştırmacılara yeni fikirler verebilecek niteliktedir. Yüzey ile etkileştikten sonra saçılıp gidenlerin saçılma açıları, asimptota dönme süreleri ve molekülün iç modlarındaki değişimin etkilerini görmek ve analizlerini yapmak, bu gün bilgisayar simülasyonu ile mümkün olmaktadır. Bu kısım ile ilgili olarak elde edilen sonuçlardan moleküllerin yüzeyin özel noktalarında farklı davranışlar gösterdiği gözlemlendi. Yüzeyin açık bölgelerinden saçılan moleküller daha geniş açılarla saçılırken tepede daha dar açılarla saçılmalarına rastlandı. Düşük enerjilerle çarpan moleküller asimptota daha geç dönmektedirler. Düşük çarpışma enerjilerinde molekülün saçıldıktan sonra titreşim modunda herhangi bir değişme gözlenmezken, çarpma enerjisinin artması ile $v_f=1$ ve hatta daha yüksek çarpışma enerjilerinde $v_f=2$ değerlerinde moleküllerin saçıldığı düşük olasılıkla da olsa belirlendi. Elastik saçılma olasılıklarının dağılımına da bakıldı. Molekül tepeye çarptığı zaman elastik saçılma olasılığı diğer bölgelerden daha yüksek çıktı ve enerji artışı ile bu olasılık değerlerinde düşüş gözlemlendi. Benzer MD veya diğer simülasyon yöntemleri ile farklı molekül ve yüzeyler için çalışmalar genişletilebilir.

Molekül topak (cluster) etkileşimleri ve özellikle metal topaklarının simülasyonları, her geçen gün çalışmaların genişletilerek sürdürüldüğü bir araştırma alanıdır. Yapılan incelemeler sonucunda görüldü ki, etkileşme çarpışma enerjisinin yanı sıra, molekülün titreşim ve dönme durumlarına da

aşırı duyarlıdır. Çarpışma enerjisi 0.05 eV civarında indirek etkileşmenin en yüksek olduğu ve dolayısıyla tesir kesitlerinde maksimum değerler olduğu gözlemlendi. Çarpışma enerjisindeki artış indirek etkileşmeyi azalttı ve 0.30 eV civarında tesir kesitlerinde minimumlar gözlemlendi. Daha sonra enerji artışı ile tekrar tesir kesitleri yükselmektedir. Reaktivite Ni topak izomerine, büyüklüğüne ve sıcaklığına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Ayrıca topak sıcaklığındaki değişim reaksiyon meydana gelmesinde etkin bir faktör olarak gözlemlendi. Topağın katı-sıvı faz geçişi etkileşmede molekülün iç modlarının etkisini ortadan kaldırmamaktadır. Bu çalışmada hesaplanan nicelikler Ni topaklarının değişik büyüklüklerde daha başka yapıları üzerinde devam ettirilebilir. Bunun yanı sıra farklı metal topakları üzerinde de yapılması denenebilir, değişik moleküller ile etkileşimler incelenebilir. Bu tip çalışmalar ile birlikte, topaklar üzerinde yeni araştırma alanlarına dönük çalışmalar bilim dünyasında önemli birikimlerin oluşmasını sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

1. Billing, G.D., Mikkelsen, K.V., 1996, **Introduction to Molecular Dynamics and Chemical Kinetics**, John Willey & Sons, Inc., New York.
2. Heerman, D.W., 1990, **Computer Simulation Methods in Theoretical Physics**, Springer-Verlag, Berlin.
3. Rapaport, D.C., 1995, **The Art of Molecular Dynamics Simulation**, Cambridge University Press, Cambridge.
4. Hoover, Wm.G., 1986, **Lecture Notes in Physics: Molecular Dynamics**, Springer-Verlag, Berlin.
5. Gross, A., 1998, **Surf. Sci. Rep.**, 32, 291.
6. Balooch, M., Cardillo, M.J., Miller, D.R., Stickney, R.E., 1974, **Surf. Sci.**, 46, 358.
7. Cardillo, M.J., Balooch, M., Stickney, R.E., 1975, **Surf. Sci.**, 50, 263.
8. Anger, G., Winkler, A., Rendulic, K.D., 1989, **Surf. Sci.**, 220, 1.
9. Hamza, A.V., Madix, R.J., 1985, **J. Phys. Chem.**, 89, 5381.
10. Robota, H.J., Vielhaber, W., Lin, M.C., Segner, J., Ertl, G., 1985, **Surf. Sci.**, 155, 101.
11. Rendulic, K.D., Anger, G., Winkler, A., 1989, **Surf. Sci.**, 208, 404.
12. Avdeev, V. , Upton, T.H., Weinberg, W.H., Goddard III, W.A., 1980, **Surf. Sci.**, 95, 391.
13. Bullett, D.W., 1977, **Surf. Sci.**, 68, 149.
14. Daw, M.S., Baskes, M.I., 1983, **Phys. Rev. Lett.**, 50, 1285; 1984, **Phys. Rev. B**, 29, 6443.
15. Dino, W.A., Kasai, H., Okiji, A., 1995, **J. Phys. Soc. Jpn.**, 64, 2478; 1996, **Surf. Sci.**, 363, 52; 1997, **J. Phys. Soc. Jpn.**, 66, 3344; 1997, **Phys. Rev.**

- Lett.**, 78, 286; 1998, **J. Phys. Soc. Jpn.**, 67, 1517; 1998, **Surf. Sci.**, **Lett.** 418, L39; 1999, **Surf. Sci.**, 427-428, 358.
16. Forni, A., Tantardini, G.F., 1996, **Surf. Sci.**, 352-354, 142.
17. Fukui, A., Kasai, H., Okiji, A., 1998, **J. Phys. Soc. Jpn.**, 67, 4201.
18. Gelb, A., Cardillo, M.J., 1976, **Surf. Sci.**, 59, 128; 1977, **Surf. Sci.**, 64, 197; 1978, **Surf. Sci.**, 75, 199.
19. Gregory, A.R., Gelb, A., Silbey, R., 1978, **Surf. Sci.**, 74, 497.
20. Hayward, D.O., Taylor, A.O., 1986, **Chem. Phys. Lett.**, 124, 264.
21. Kasai, H., Okiji, A., Dino, W.A., 1996, in: **Elementary Processes in Excitations and Reactions on Solid Surfaces**, eds. A. Okiji et al., (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol.121, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg) 99.
22. Lee, C.Y., De Pisto, A.E., 1986, **J. Chem. Phys.**, 84, 485; 1986, **J. Chem. Phys.**, 85, 4161; 1987, **J. Chem. Phys.**, 87, 1401.
23. Lin, J.-H., Garrison, B.J., 1984, **J. Chem. Phys.**, 80, 2904.
24. McCormack, D.A., Kroes, G.-J., Olsen, R.A., Baerends, E.-J., Mowrey, R.C., 1999, **J. Chem. Phys.**, 110, 7008.
25. McCreery, J.H., Wolken, Jr., G., 1975, **J. Chem. Phys.**, 63, 2340; 1976, **J. Chem. Phys.**, 64, 2845; 1977, **J. Chem. Phys.**, 67, 2551.
26. Okiji, A., Kasai, H., Dino, W.A., 1998, in: **Current Problems in Condensed Matter**, ed. M. Lopez, (Plenum Press, New York) 275.
27. Raghaven, K., Stave, M.S., DePisto, A.E., 1989, **J. Chem. Phys.**, 91, 1904; 1988, **J. Chem. Phys.**, 149, 89.
28. Rytönen, A., Valkealahti, S., Manninen, M., 1997, **J. Chem. Phys.**, 106, 1888.

29. Siegbahn, P.E.M., Blomberg, M.R.A., Bauschlicher, Jr., C.W., 1984, **J. Chem. Phys.**, 81, 2103.
30. Sinfeld, J.H., 1969, **Catal. Rev.**, 3, 175; 1972, **Annu. Rev. Mater. Sci.**, 2, 641.
31. Tantardini, G.F., Simonetta, M., 1982, **Chem. Phys. Lett.**, 87, 420; 1981, **Surf. Sci.**, 105, 517.
32. Truong, T.N., Hancock, G., Truhlar, D.G., 1988, **Surf. Sci.**, 214, 523.
33. Truong, T.N., Truhlar, D.G., Garrett, B.C., 1989, **J. Phys. Chem.**, 93, 8227.
34. Walch, S.P., Goddard III, W.A., 1978, **Surf. Sci.**, 75, 609.
35. Zheng, X.M., Zeng, J., 1998, **Surf. Sci.**, 416, 472.
36. Duarte, H.A., Salahub, D.R., 1998, **J. Phys. Chem.**, 108, 743.
37. Trost, J., Brune, H., Wintterlin, J., Behm, R.J., Ertl, G., 1998, **J. Phys. Chem.**, 108, 1740.
38. Gross, A., Wel, C.-M., Scheffler, M., 1998, **Surf. Sci. Lett.**, 416, L1095.
39. Gross, A., Wilke, M., Scheffler, M., 1995, **Phys. Rev. Lett.**, 75, 2718.
40. Hu, P., King, D.A., Crampin, S., Lee, M.-H., Payne, M.C., 1997, **J. Phys. Chem.**, 107, 8103.
41. Voter, A.F. Chen, S.P., 1987, **Mater. Res. Soc. Symp.**, 82, 175; 1993 Los Alamos Unclassified Technical report # LA-UR 93-3901.
42. Jellinek, J., Güvenç, Z.B., 1991, **Z. Phys. D**, 19, 371; 1993, **Z. Phys. D**, 26, 110; 1991, in: **Mode Selective Chemistry**, eds. J. Jortner et al. (Kluwer Academic Publishers, Netherlands) 153; 1992, in: **Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals**, Vol. II, eds. P. Jena et al. (Kluwer Academic Publishers, Netherlands) 1047; 1994, in: **Topics in Atomic and Nuclear Collisions**, eds. B. Remaund et al. (Plenum Press, New York) 243.

43. Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E., 1953, **J. Chem. Phys.**, 21, 1087.
44. Alder, B.J., Wainwright, E.T., 1957, **J. Chem. Phys.**, 27, 1208; 1962, **J. Chem. Phys.**, 127, 359.
45. Vineyard, G.N., Gibson, J.B., Goland, A.N., Milgram, M., 1960, **Phys. Rev.**, 120, 1229.
46. Rahman, A., 1964, **Phys. Rev.**, 136A, 405.
47. Verlet, L., 1967, **Phys. Rev.**, 159, 98.
48. Rahman, A., Stillinger, F.H., 1971, **J. Chem. Phys.**, 55, 3336.
49. Nordsieck, A., 1962, **Math. Comput.**, 16, 22.
50. Gear, G.W., 1971, **Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations**, Englewood Cliffs, NJ.
51. Yonezawa, F., 1990, **Molecular Dynamics Simulations**, Springer-Verlag, Berlin.
52. Goldstein, H., 1980, **Classical Mechanics**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
53. Stone, A.J., 1996, **The Theory of Intermolecular Forces**, Clarendon Press, Oxford.
54. Erkoç, Ş., 1989, **Phys. State. Sol. B**, 155, 461; 1995, **Tr. J. Phys.**, 19, 639; 1182; 1997, **Phys. Rep.**, 278, 79.
55. James, M.L., Smith, G.M., Welford, J.C., 1993, **Applied Numerical Methods for Digital Computation**, Harper Collins College Publishers, New York.
56. Porter, R.N., Raff, L.M., Miller, W.H., 1975, **J. Chem. Phys.**, 63, 2214.
57. Böyükata, M., Durmuş, P., Özçelik, S., Güvenç, Z.B., Jellinek, J., 1999, **Math. Compt. Appl.**, 4, 61.

58. Durmuş, P., Büyükkata, M., Özçelik, S., Güvenç, Z.B., Jellinek, J., **Surf. Sci.**, (basıma kabul edildi).
59. Haberland, H., 1995, **Clusters of Atoms and Molecules I**, Springer-Verlag, Berlin.
60. Martin, T.P., 1996, **Large Clusters of Atoms and Molecules**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
61. Morse, M.D., Geusic, M.E., Heath, J.R., Smalley, R.E., 1985, **J. Chem. Phys.**, 83, 2293.
62. Hernandez-Laguna, A., Alfonso-Mendez, L., Otto, P., 1999, **J. Chem. Phys.**, 110, 7160.
63. Lloyd, L.D., Johnston, R.L., 1998, **Chem. Phys.**, 236, 107.
64. Richtsmeier, S.C., Parks, E.K., Liu, K., Pobo, L.G., Riley, S.J., 1985, **J. Chem. Phys.**, 82, 3659.
65. Stave, M.S., DePristo, A.E., 1992, **J. Chem. Phys.**, 97, 3386.
66. Smirnov, B.M., Strizhev, A.Y., Berry, R.S., 1999, **J. Chem. Phys.**, 110, 7412.
67. Fayet, P., Kaldor, A., Cox, D.M., 1990, **J. Chem. Phys.**, 92, 254.
68. Hoffman III, W.F., Parks, E.K., Nieman, G.C., Pobo, L.G., Riley, S.J., 1987, **Z. Phys. D**, 7, 83.
69. Zhu, L., Ho, J., Parks, E.K., Riley, S.J., 1993, **J. Chem. Phys.**, 98, 2798.
70. Lopez, M.J., Jellinek, J., 1994, **Phys. Rev. A** 50, 1445.
71. Avcı, H., Çivi, M., Güvenç, Z.B., Jellinek, J., 1999, **Math. Compt. Appl.**, 4, 99.
72. Erkoç, Ş., Shaltaf, R., 1999, **Phys. Rev. A**, 60, 3053.
73. Güvenç, Z.B., Güvenç, D., Jellinek, J., 1999, **Math. Compt. Appl.**, 4, 75.

EK

D₂ Molekülünün Başlangıç Koordinat ve Momentumlarının Yarıklasik Seçimi

İki atomlu molekülün moleküler dinamiğini çalışmak için teorik olarak klasik yörünge hesaplarının kullanılması, klasik mekanikte Morse osilatörüne ilgiyi artırmıştır. Dinamik problemin Hamiltonyeninin analitik çözümüne izin verdiği için Morse osilatörü tercih edilmektedir. Dinamik sistemin analitik çözümünü verecek şekilde Portar-Raff-Miller (PRF) tarafından geliştirilen yarıklasik yaklaşım kullanıldı [56]. Bohr kuantizasyon şartı kullanılarak elde edilen ifadeler quantum mekanik olarak izinli iç enerji ve dönme açısal momentuma sahip yarı klasik duruma dönüştürülmüştür. Yarıklasik yörünge hesaplarında dönen ikiatomlu molekülün başlangıç koordinat ve momentumları hazırlandı. L açısal momentumlu ve μ indirgenmiş kütleli Morse osilatörü için klasik Hamiltonyen ifadesi;

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

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

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

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

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

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

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

şeklinde yazılabilir. E enerjisi sabit kabul edildiğinde P_r için çözüm

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

olur. Burada;

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

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

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

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

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

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

dir. Dinamik problemi çözmek için P_j momentumu hareket sabiti olmak üzere, (Q_j, P_j) konjuge değişkenler sistemine dönüşüm yapılabilir. Hamiltonyen zamandan bağımsız olduğundan böyle bir dönüşümün türeticisi H' 'nin karakteristik fonksiyonlarıdır [56] ve

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

şeklinde tanımlanabilir. Burada

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

$$W_\theta = \int P_\theta d\theta = \int \left(L^2 - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right)^{1/2} d\theta \quad (8b)$$

$$W_\phi = \int P_\phi d\phi = M\phi \quad (8c)$$

şeklindedir. Yeni koordinatlar

$$\theta_i = \frac{\partial W}{\partial P_i} \quad (9)$$

olarak verilir ve böylece ilgili türevler

$$\frac{\partial W_r}{\partial a} = -\left(\frac{\mu}{2}\right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-a}} \arcsin\left(\frac{b\xi + 2a}{\xi\sqrt{b^2 - 4ac}}\right) \quad (10a)$$

$$\frac{\partial W_r}{\partial b} = \left(\frac{\mu}{2}\right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-c}} \arcsin\left(\frac{2c\xi + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}}\right) \quad (10b)$$

$$\frac{\partial W_r}{\partial c} = \left(\frac{\mu}{2}\right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \frac{b}{2(-c)^{3/2}} \arcsin\left(\frac{2c\xi + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}}\right) - \frac{1}{2c\alpha} |P_r| \quad (10c)$$

$$\frac{\partial W_\theta}{\partial L} = q_L = \arccos\left(\frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \lambda^2}}\right) \quad (11a)$$

$$\frac{\partial W_\theta}{\partial M} = -\arccos\left(\frac{\lambda \cot \theta}{\sqrt{1 - \lambda^2}}\right) \quad (11b)$$

$$\frac{\partial W_\theta}{\partial M} = \phi \quad (12)$$

olur. Burada

$$\lambda = \frac{M}{L} \quad (13)$$

dir. Momentumun üç niceliği korunumludur ve hareket değişkenleriyle orantılıdır.

$$\begin{aligned} P_1 \equiv N &= \frac{1}{2\pi} \oint P_r dr = \frac{1}{\pi} \frac{(2\mu)^{1/2}}{\alpha} \int_{\xi_-}^{\xi_+} (a + b\xi + c\xi^2)^{1/2} \frac{d\xi}{\xi} \\ &= \frac{(2\mu)^{1/2}}{\alpha} \left(\frac{b}{2\sqrt{-c}} - \sqrt{-a} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

$$P_2 \equiv L = \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)^{1/2} \quad (15)$$

$$P_3 \equiv M = p_\phi \quad (16)$$

Burada ξ_+ , ξ_-

$$\xi_- = (2c)^{-1} \left(-b - \sqrt{b^2 - 4ac} \right) \quad (17a)$$

$$\xi_+ = (2c)^{-1} \left(-b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right) \quad (17b)$$

olup $p_r=0$ 'ın kökleridir. Eşitlik (9)-(17)'den yeni değişkenlerin dönüşümlerini elde ederiz.

$$Q_N = \left(\frac{\partial W}{\partial N} \right)_{L,M} = \left(\frac{\partial W_r}{\partial a} \right)_{b,c} / \left(\frac{\partial N}{\partial a} \right)_{b,c} = -\arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi \sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \quad (18)$$

$$\begin{aligned}
Q_L &= \left(\frac{\partial W}{\partial L} \right)_{N,M} = - \left(\frac{\partial W_r}{\partial a} \right)_{b,c} \left[\left(\frac{\partial N}{\partial b} \right)_{a,c} \frac{db}{dL} + \left(\frac{\partial N}{\partial c} \right)_{a,b} \frac{dc}{dL} \right] / \left(\frac{\partial N}{\partial a} \right)_{b,c} \\
&+ \left(\frac{\partial W_r}{\partial b} \right)_{a,c} \frac{db}{dL} + \left(\frac{\partial W_r}{\partial c} \right)_{a,b} \frac{dc}{dL} + \left(\frac{\partial W_\theta}{\partial L} \right)_M = - \arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \quad (19) \\
&= q_L - L \left\{ \left(\frac{\mu}{2} \right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-c}} \left(\frac{bC}{c} + 2B \right) \left[\arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \right] \right. \\
&\quad \left. + \arcsin \left(\frac{2c\xi + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \right] + \frac{C}{c\alpha} |p_r| \Bigg\}
\end{aligned}$$

$$Q_M = \left(\frac{\partial W}{\partial M} \right)_{N,L} = \left(\frac{\partial W_\theta}{\partial M} \right)_L + \frac{\partial W_\phi}{\partial M} = \phi - \arccos \left(\frac{\lambda \cot \theta}{\sqrt{1 - \lambda^2}} \right) \quad (20)$$

olarak yazılabilir. Eşitlik (18)-(20)'deki, eski koordinatlar (ξ, θ, ϕ) bütün diferansiyellerdeki sabitleri kapsar. Yeni koordinatların zamana göre türevi Hamilton denklemleri cinsinden

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} \quad (21)$$

$$\dot{Q}_N = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{L,M} = \alpha \left(\frac{2}{\mu} \right)^{1/2} \sqrt{-a} \equiv \omega_N \quad (22a)$$

$$\dot{Q}_L = \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{N,M} = 2L \left[A + \left(\frac{a}{c} \right)^{1/2} \left(B + \frac{b}{2c} C \right) \right] \equiv \omega_L \quad (22b)$$

$$\dot{Q}_M = \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_{N,L} = \omega_M = 0 \quad (22c)$$

olur. Hareket eşitliklerinin çözümü

$$Q_N(t) = \delta_N + \omega_N t \quad (23a)$$

$$Q_L(t) = \delta_L + \omega_L t \quad (23b)$$

$$Q_M(t) = \delta_M \quad (23c)$$

şeklinde basit formda tanımlanabilir. Eşitlik (18) ve (23a)'dan radyal yörünge kolayca elde edilir:

$$r(t) = r_e - \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ (-2a) \left[b + \sqrt{b^2 - 4ac} \sin(\omega_N t + \delta_N) \right] \right\}^1 \quad (24)$$

θ için yörünge eşitlik (11a), (19) ve (23b) eşitliklerinden

$$\theta(t) = \arccos \left[\sqrt{1 - \lambda^2} \cos(\omega_L t + \delta_L + L\Delta_L) \right] \quad (25)$$

şeklinde elde edilir. Burada,

$$\Delta_L = \left(\frac{\mu}{2} \right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-c}} \left(\frac{bC}{c} + 2B \right) \left[\arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi \sqrt{b^2 - 4ac}} \right) + \arcsin \left(\frac{2c\xi + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \right] \quad (26)$$

$$+ \frac{C}{c\alpha} (2\mu)^{1/2} (a + b\xi + c\xi^2)^{1/2}$$

$$\xi = (-2a) \left[b + \sqrt{b^2 - 4ac} \sin(\omega_N t + \delta_N) \right]^1 \quad (27)$$

dir. Sonuç olarak eşitlik (20) ve (23c)'den ϕ 'nin yörüngesini

$$\phi(t) = \delta_N + \arccos \left(\frac{\lambda \cot[\theta(t)]}{\sqrt{1 - \lambda^2}} \right) \quad (28)$$

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

Kutupsal koordinatların

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (29a)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (29b)$$

$$z = r \cos \theta \quad (29c)$$

dönüşümleri konjuge momentum için

$$p_r = \mu \dot{r} = p_x \sin \theta \cos \phi + p_y \sin \theta \sin \phi + p_z \cos \theta \quad (30a)$$

$$p_\theta = \mu \dot{\theta} r^2 = p_x r \cos \theta \cos \phi + p_y r \cos \theta \sin \phi + p_z r \cos \theta \quad (30b)$$

$$p_\phi = \mu \dot{\phi} r^2 \sin^2 \theta = -p_x r \sin \theta \sin \phi + p_y r \sin \theta \cos \phi \quad (30c)$$

verir. Matris formda ters dönüşümler

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \sin \phi & \cos \phi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_r \\ p_\theta / r \\ p_\phi / r \sin \theta \end{pmatrix} \quad (31)$$

olur. (11a) ve (20) eşitliklerinden,

$$\sin \theta = (\sin^2 q_L + \lambda^2 \cos^2 q_L)^{1/2} \quad (32a)$$

$$\cos \theta = \sqrt{1 - \lambda^2} \cos q_L \quad (32b)$$

$$\sin \phi = \frac{\sin q_L \cos Q_M + \lambda \cos q_L \sin Q_M}{(\sin^2 q_L + \lambda^2 \cos^2 q_L)^{1/2}} \quad (32c)$$

$$\cos \phi = -\frac{\sin q_L \cos Q_M - \lambda \cos q_L \cos Q_M}{(\sin^2 q_L + \lambda^2 \cos^2 q_L)^{1/2}} \quad (32d)$$

elde edilebilir. Bazı cebirsel basitleştirmelerden sonra , eşitlik (31)'de eşitlik (32) yerine konulursa

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = p_r \begin{pmatrix} -\sin q_L \sin Q_M + \lambda \cos q_L \cos Q_M \\ \sin q_L \cos Q_M + \lambda \cos q_L \sin Q_M \\ \sqrt{1-\lambda^2} \cos q_L \end{pmatrix} + L/r \begin{pmatrix} -\cos q_L \sin Q_M - \lambda \sin q_L \cos Q_M \\ \cos q_L \cos Q_M - \lambda \sin q_L \sin Q_M \\ -\sqrt{1-\lambda^2} \sin q_L \end{pmatrix} \quad (33)$$

olur. Eşitlik (33)'de q_L değişkenleri

$$q_L = Q_L + L\Delta_L \quad (34)$$

ve p_r ise eşitlik (5) ile tanımlanmıştır. Bağ uzunluğu

$$r = r_e - \frac{1}{\alpha} \ln \xi \quad (35)$$

ve Δ_L için eşitlik (26) dikkate alınırsa

$$\xi = (-2a)[b + \sqrt{b^2 - 4ac} \sin Q_N]^{-1} \quad (36)$$

elde edilir. Eşitlik (29) ve (32)'den

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} -\sin q_L \sin Q_M + \lambda \cos q_L \cos Q_M \\ \sin q_L \cos Q_M + \lambda \cos q_L \sin Q_M \\ \sqrt{1-\lambda^2} \cos q_L \end{pmatrix} \quad (37)$$

yazılabilir. Radyal yoğunluk fonksiyonu, τ radyal periyotdan yararlanarak

$$P(r)dr = \frac{2dt}{\tau_r} = \frac{2|\dot{r}|^{-1} dr}{\tau_r} \quad (38)$$

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

$$P(r) = \frac{\alpha}{\pi} (-2a\mu)^{1/2} |p_r|^{-1} \quad (39)$$

olur. Radyal dağılım fonksiyonu

$$D(r) = \int_{r_<}^{r_>} P(r') dr' = \frac{1}{\pi} (-2a\mu)^{1/2} \int_{r_<}^{r_>} p_r^{-1} dr' \quad (40)$$

dir ve eşitlik (5) ve (40)'dan

$$D(r) = \frac{\sqrt{-a}}{\pi} \int_{\xi_<}^{\xi_>} (a + b\xi' + c\xi'^2)^{-1/2} \frac{d\xi'}{\xi'} = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi \sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \quad (41)$$

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

$$D(r) = \frac{1}{\pi} [Q_N(r) - Q_N(r_<)] \quad (42)$$

olur. Bu ise eşitlik (41) ile aynı sonuçtur. Radyal yoğunluk ise;

$$P(r) = \frac{1}{\pi} \frac{dQ_N}{dr} = -\frac{\alpha\xi}{\pi} \frac{dQ_N}{d\xi} = \frac{\alpha\sqrt{-a}}{\pi} (a + b\xi + c\xi^2)^{1/2} \quad (43)$$

olur ki bu da eşitlik (39)'a denktir. Ayrıca Bohr-Sommerfeld kuantizasyon şartı

$$N = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar \quad (44)$$

dir. Burada ν titreşim quantum sayısıdır ve N eşitlik (14) ile tanımlandı. Morse osilatörü için elde edilen sonuçlar kuantum mekaniksel özdeğerlerle karşılaştırmak amacıyla $b\sqrt{2\sqrt{-c}}$ eşitlik (6) kullanılarak L^2 'nin kuvvetleri cinsinden seriye açılırsa

$$\frac{b}{2\sqrt{-c}} = D^{1/2} - FL^2 - GL^4 + \dots \quad (45)$$

olur. Burada

$$F = \frac{3}{4\mu\alpha r_e^3 D^{1/2}} \left(1 - \frac{1}{\alpha r_e}\right) \quad (46)$$

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

dir. (6) eşitliğindeki tanımları dikkate alarak, " α " için (14) eşitlikliği çözülerek (44) ifadesi kullanılırsa

$$E = D + AL^2 - \left[\left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\alpha(2\mu)^{1/2} - D^{1/2} + FL^2 + GL^4\right]^2 \quad (47)$$

elde edilir. Tüm sabitlerin yerine konması ile ($L^2 = J(J+1)\hbar^2$) hidrojen (veya döteryum) molekülü için (kuantum mekanik sonuçlarla uyumlu) enerji özdeğerleri

$$E_{v,J} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1) + \hbar\omega_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4D}\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{\hbar^4}{4\mu^2\alpha^2 r_e^6 D_e} [J(J+1)]^2 - \frac{3\left[1 - \left(\frac{1}{\alpha r_e}\right)\right]}{4\mu\alpha r_e^3 D_e} \hbar^3\omega_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right)J(J+1) \quad (48)$$

şeklinde elde edilmiş olur. Diatomik molekül “titreşim kuantum sayısı” ν ’nün değerleri klasik yörüngeden

$$\nu = -\frac{1}{2} + \frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} P_r dr \quad (49)$$

ve dönme için

$$J = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{4L^2}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (50)$$

olarak elde edilir.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa BÖYÜKATA 1971 yılında Çayralan'da doğdu. Orta öğrenimini 1988 yılında Kayseri Mimarsinan Öğretmen Lisesi'nde tamamladı. 1993 yılında ODTÜ Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü'nden mezun oldu. Yüksek lisansını 1996 yılında Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik bölümünde tamamlayarak, aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde Doktora başladı. 1994 yılında Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak işe başladı. 1999 Ocak ayından buyana Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.