



**METAL BOR HİDRÜRLERİN HİDROJEN SALINIMINA KATI
KATALİZÖRLERİN ETKİSİ**

Ali Emre GENÇ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

Ali Emre GENÇ tarafından hazırlanan “METAL BOR HİDRÜRLERİN HİDROJEN SALINIMINA KATI KATALİZÖRLERİN ETKİSİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi FİZİK Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Bülent KUTLU

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Celal BAYRAK

Fizik Eğitimi Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

Üye: Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

Üye: Prof. Dr. Nurcan Karacan

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

Üye: Prof. Dr. Bora ALKAN

Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 11/07/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.....
Ali Emre GENÇ
11/07/2019

METAL BOR HİDRÜRLERİN HİDROJEN SALINIMINA KATI KATALİZÖRLERİN ETKİSİ

(Doktora Tezi)

Ali Emre GENÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Bu tezde, sodyum ve lityum borhidrür hidroliz reaksiyonları bazı altın yüzeyleri üzerinde incelenmiştir. Reaksiyon yolu, reaksiyondaki toplam atom sayısı korunacak şekilde H_2O molekülü ve H_2 gazı ile $\cdot OH$ radikallerini içerecek şekilde oluşturulmuştur. İlk kısımda, reaksiyon yolunda reaksiyon ara durumlar kübik bir kutunun içerisine konularak elektronik toplam enerjileri hesaplanmıştır. Daha sonra ara durumların yüzeylerle etkileşimleri sağlanmıştır. Bu noktada, $\cdot OH$ radikalleri vakum ortamı içerisinde kalacak ve yüzeylerle etkileşecek şekilde iki farklı yol izlemiştir. Görelî enerji diyagramına göre $\cdot OH$ radikallerin yüzeylerle etkileşmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. İkinci kısımda, ara durumlar arası geçiş durumları LSG/QSG algoritması ile elde edilmiştir. Tüm geçiş durumları ve enerjileri altın yüzeyleri katalitik aktivitelerine göre sınıflandırılmıştır. Hesaplamalar göstermiştir ki, Au(210) yüzeyi $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonu için görelî enerji diyagramı yoluyla gözlemlenen endotermik kısımlarda oldukça etkindir. Son olarak, $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonu Au(210) yüzeyi üzerinde $LiBH_4$ hidroliz reaksiyonuna göre daha kolay gerçekleştiği bulunmuştur.

Bilim Kodu : 20208
Anahtar Kelimeler : Sodyum Borhidrür, Lityum Borhidrür, Altın Yüzeyleri, YFT Hesaplamaları
Sayfa Adedi : 200
Danışman : Prof. Dr. Bülent KUTLU

THE EFFECT OF THE SOLID CATALYSTS TO THE HYDROLYSIS OF THE METAL BOROHYDRIDES

(Ph. D. Thesis)

Ali Emre GENÇ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

In this thesis, sodium and lithium borohydride (NaBH_4 and LiBH_4) hydrolysis reactions have been investigated on some single crystal gold surfaces. The reaction pathway have been formed including H_2 gas, H_2O molecules and $\cdot\text{OH}$ radicals through the total number of the atoms are conserved. Firstly, reaction intermediates in reaction route were placed in a cubic box and electronic total energies were calculated. Then, these reaction intermediates were allowed to interact with the catalytic surfaces. At this point, two different scheme were adopted which are $\cdot\text{OH}$ radicals are left in vacuum and to interact with the surfaces. It was concluded that $\cdot\text{OH}$ radicals should interact with the surfaces according to the relative energy diagram obtained both these two schemes. In the second part, the transition state calculations were made by LST/QST algorithm. All transition state energies and structures were determined to order gold surfaces with reference to their catalytic activities. It was found that Au(210) surface generally is more active than the other surfaces for the endothermic part of the reaction route found by relative energy diagram at first round for NaBH_4 hydrolysis reaction. Finally, it was found that NaBH_4 hydrolysis reaction takes place easier on Au(210) than LiBH_4 hydrolysis reaction.

Science Code : 20208

Key Words : Sodium Borohydride, Lithium Borohydride, Gold Surfaces, DFT Calculations.

Page Number : 200

Supervisor : Prof. Dr. Bülent KUTLU

TEŞEKKÜR

Öncelikle, saygıdeğer tez danışmanım, hocam Prof. Dr. Bülent Kutlu'ya uzun yıllar boyunca desteklerini esirgemediği ve daima yol gösterdiği için teşekkürlerimi sunarım. 10 yıl boyunca gerçek bir hoca olmanın nasıl olduğunu kendisinde çok iyi bir şekilde gördüm.

Ailem... Ben büyütüp bugüne getiren ailemindir en büyük pay. Bu aşamadan sonra onları gururlandırmaya devam etmek en büyük hediye olur sanırım. Yoksa onlara olan minnetim başka türlü ifade edilemez.

Sevgili eşim... Her zaman yanımdaydın ve bu süreçte türlü türlü stresli hallerime katlandın. Varlığın ve desteğin için gerçekten çok teşekkür ederim.

Bölümümüzün değerli öğretim üyelerinden Doç. Dr. Sezgin AYDIN'a sorduğumuz her soruyu ciddiyet ve anlayışla ele aldığı için, Dr. Aykan AKÇA'ya çok kıymetli fikir paylaşımları, çalışma arkadaşlığı ve dostluğu için teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxiv
1. GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK METAL BORHİDRÜRLER	5
2.1. Hidrojen.....	5
2.2. Hidrojen Gazının Depolanması.....	10
2.3 Hidrojen Kaynağı olarak Metal Borhidrürler	13
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	27
3.1. Schrödinger Denklemleri	28
3.2. Hartree-Fock Yaklaşımı	31
3.3. Elektron Korelasyonu.....	33
3.4. Temel Değişken Olarak Elektron Yoğunluğu.....	34
3.5. Hohenberg ve Kohn Teoremi	35
3.6. Kohn-Sham Yaklaşımı	36
3.7. Kohn-Sham Denklemleri	38
3.8. Değiş Tokuş-Korelasyon Fonksiyonelleri.....	40
3.8.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY-LDA).....	431
3.8.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY-GGA).....	432
3.8.3. Psüdotansiyel yaklaşımı	432

	Sayfa
3.9. Reaksiyon Geçiş Durumlarının Araştırılması	43
3.9.1. LSG/QSG Yöntemi	43
4. KATALİZÖRLER	46
4.1. Katalizörlerin Genel Prensipleri.....	46
4.2. İç Enerji Değişimleri ve Aktivite Tayin Metodu	49
5. SODYUM BOR HİDRÜR HİDROLİZ REAKSİYON ARA DURUMLARI, REAKSİYON YOLU VE KATALİZÖRSÜZ REAKSİYONUN ENERJİ DAVRANIŞI.....	51
5.1. Reaksiyon Ara Durumlarının Oluşturulması	51
5.2. Reaksiyonun Katalizörsüz Ortamdaki Enerji Davranışı	54
6. KATALİZÖR OLARAK ALTIN VE ALTIN YÜZEYLERİ	59
6.1. Altın.....	59
6.2. Altın Yüzeyleri.....	61
6.2.1. YFT ideal dilim modeli ve dilim kalınlıklarının belirlenmesi	62
6.2.2. Au(111) yüzeyi.....	64
6.2.3. Au(100) yüzeyi.....	65
6.2.4. Au(110) yüzeyi.....	66
6.2.5. Au(210) yüzeyi.....	66
7. REAKSİYON MOLEKÜLLERİNİN ALTIN YÜZEYLERİ ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON MEKANİZMALARI.....	69
7.1. H, B ve O Atomları ile ·OH radikallerinin Au(111) Yüzeyi Üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması	70
7.1.1. Hidrojen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması	70
7.1.2. Bor atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması ..	71
7.1.3. Oksijen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması	72
7.1.3. ·OH radikalının Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması..	72

Sayfa

7.2. H, B ve O Atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikallerinin Au(100) Yüzeyi Üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması	74
7.2.1. Hidrojen atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması	74
7.2.2. Bor atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması	75
7.2.3. Oksijen atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması	76
7.2.4. $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması ..	76
7.3. H, B ve O Atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(110) Yüzeyi Üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması	78
7.3.1. H atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.....	78
7.3.2. B atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.....	79
7.3.3. O atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.....	80
7.3.4. $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması ..	80
7.4. H, B ve O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.....	81
7.4.1. H atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.....	82
7.4.2. B atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.....	83
7.4.3. O atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.....	84
7.4.4 $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması ...	85
8. NaBH_4 VE LiBH_4 HİDROLİZ REAKSİYONUNUN ALTIN YÜZEYLERİ ÜZERİNDE İNCELENMESİ	87
8.1. Na-B yapılarının Altın Yüzeyleri Üzerindeki Bağlanma Mekanizması	87
8.1.1. Na-B yapılarının Au(111) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması	87
8.1.2. Na-B yapılarının Au(100) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması	90
8.1.3. Na-B yapılarının Au(110) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması	92
8.1.4. Na-B yapılarının Au(210) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması	95
8.2. Li-B yapılarının Altın Yüzeyleri Üzerindeki Bağlanma Mekanizması	97
8.2.1. Li-B yapılarının Au(210) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması	97

Sayfa

8.3. NaBH ₄ Hidroliz Reaksiyonunun Altın Yüzeyleri Üzerindeki Reaksiyon Mekanizması.....	102
8.3.1. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(111) üzerindeki reaksiyon mekanizması	106
8.3.2. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(100) üzerindeki reaksiyon mekanizması	111
8.3.3. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(110) üzerindeki reaksiyon mekanizması	115
8.3.3. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(210) üzerindeki reaksiyon mekanizması	118
8.3.4. LiBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(210) üzerindeki reaksiyon mekanizması	122
9. REAKSİYON GEÇİŞ DURUMLARININ HESAPLANMASI	129
9.1. NaBH ₄ [*] +2H ₂ O→GD1→NaBH ₃ [*] +H [*] +2H ₂ O Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH ₄ ve LiBH ₄ Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi	134
9.2. NaBH ₃ [*] +H [*] +2H ₂ O→GD2→ NaBH ₂ [*] +2H [*] +2H ₂ O Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH ₄ ve LiBH ₄ Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi.....	139
9.3. NaBH ₂ [*] +2H ₂ O→GD3 ¹ → NaBH [*] +H [*] +2H ₂ O Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH ₄ ve LiBH ₄ Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi	144
9.4. NaBH ₂ [*] +H [*] +OH [*] +H ₂ O→GD3 ² →NaBH [*] +2H [*] +OH [*] +H ₂ O Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH ₄ ve LiBH ₄ Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi.....	149
9.4. NaBH ₂ [*] +2OH [*] →GD3 ³ →NaBH [*] +H [*] +2OH [*] Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH ₄ ve LiBH ₄ Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi	153
9.5. NaBH [*] +H [*] +2OH [*] →GD4→NaHBOH [*] +H [*] +OH [*] Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH ₄ ve LiBH ₄ Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi.....	158
9.7. NaHBOH [*] +H [*] +OH [*] →GD5→NaOBH [*] +OH [*] +2H [*] Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH ₄ ve LiBH ₄ Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi.....	162

Sayfa

9.8. $\text{NaOBH}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{GD6} \rightarrow \text{NaOB}^* + \text{H}^* + \text{OH}^*$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi	167
9.9. $\text{NaOB}^* + \text{H}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{GD7} \rightarrow \text{NaBOOH}^* + \text{H}^*$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi	172
9.10. $\text{NaBOOH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{GD8} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 2\text{H}^*$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi	176
9.11. Bazı Uyarılmış Durumların Aktivasyon Enerjisi Değişimleri	181
10. SONUÇ VE ÖNERİLER	185
KAYNAKLAR	187
ÖZGEÇMİŞ	199

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojen, Metan ve Petrol'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 2.2. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarında ağırlıkça hidrojen miktarının değişimi	14
Çizelge 5.1. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için önerilen reaksiyon yolu.	51
Çizelge 5.2. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ara durumlarının molekül açıları.	53
Çizelge 5.3. Reaksiyon ara durumlarının toplam ve girdilere göre göreceli enerjileri.	56
Çizelge 5.4. Reaksiyonun içerdiği atom, molekül ve radikallerin toplam enerjileri.	56
Çizelge 6.1. Altın yüzeylerinin enerjileri.	64
Çizelge 7.1. H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri ve ilgili enerjileri.	74
Çizelge 7.2. H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri ve ilgili enerjileri.	77
Çizelge 7.3. H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri ve ilgili enerjileri.	81
Çizelge 7.4. H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri ve ilgili enerjileri.	85
Çizelge 8.1. Temel Na-B ve Li-B moleküllerinin Altın yüzeyleri üzerinde tespit edilen bağ uzunlukları.	100
Çizelge 8.2. OH radikallerinin yüzey üzerindeki boşlukta ve yüzeye bağlanmış iken reaksiyon yolu.	104
Çizelge 9.1. Geçiş durumu hesaplamaları sonucunda elde edilen çeşitli enerji değerleri.	133
Çizelge 9.2. NaBH_4 ve LiBH_4 moleküllerinin BH_4 kısımlarının Altın yüzeyler üzerinde su ile etkileştikleri durumda bağ uzunlukları.	134
Çizelge 9.3. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının ilk basamağı için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.	138

Çizelge	Sayfa
Çizelge 9.3. NaBH_3 ve LiBH_3 moleküllerinin BH_3 kısımlarının Altın yüzeyler üzerinde su ile etkileştikleri durumda bağ uzunlukları.....	139
Çizelge 9.4. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD2 için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.....	143
Çizelge 9.5. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için GD3 ¹ geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.....	144
Çizelge 9.6 NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD3 ¹ için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.....	148
Çizelge 9.7. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için GD3 ² geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.....	149
Çizelge 9.8. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD3 ² için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.....	152
Çizelge 9.9. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için GD3 ³ geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.....	154
Çizelge 9.10. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD3 ³ için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.....	157
Çizelge 9.11. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için GD4 geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.....	158
Çizelge 9.12. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD4 için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.....	161
Çizelge 9.13. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için GD5 ile indislenen geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.....	162

Çizelge	Sayfa
Çizelge 9.14. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD5 için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.....	166
Çizelge 9.15. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için GD6 ile indislenen geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.....	167
Çizelge 9.16. NaBH_4 reaksiyonunun GD6 durumu için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen toplam enerji değerleri ile aktivasyon enerjisi (E_a) ve reaksiyon enerjisi (E_R) değerleri.....	171
Çizelge 9.17. NaBH_4 reaksiyonu için GD7 ile indislenen geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.....	172
Çizelge 9.18. NaBH_4 reaksiyonunun GD6 durumu için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen toplam enerji değerleri ile aktivasyon enerjisi (E_a) ve reaksiyon enerjisi (E_R) değerleri.....	175
Çizelge 9.19. NaBH_4 reaksiyonu için GD8 ile indislenen geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.....	177
Çizelge 9.20. NaBH_4 reaksiyonunun GD8 durumu için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri....	180

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Başlıca enerji kaynaklarının yıllara bağlı olarak tüketimi ve gelecek kullanım tahmini	5
Şekil 2.2. Polimer Elektrolit Membran (PEM) Elektrolizörü	8
Şekil 2.3. Proton bazlı yakıt hücrelerinin parçaları ve çalışma şeması	9
Şekil 2.4. Fiziksel ve Malzeme Bazlı Hidrojen Depolama	10
Şekil 2.5. Van der Waals etkileşimleri karbon yüzeyler ve hidrojen atomu üzerindeki elektron yoğunluklarının anlık olarak değişiminden kaynaklanır	12
Şekil 2.6. Hidrojen gazı için çeşitli depolama sistemleri.....	12
Şekil 2.7. BH_4 molekülünün metal yüzeylere tutunması durumu için hesaplanan bağlanma enerjileri (E_b) ve d-band merkezlerinin kayma miktarları (ϵ_d)	19
Şekil 2.8. $LiBH_4$ hidroliz reaksiyonu için su molekülü miktarına bağlı olarak önerilen reaksiyon mekanizmaları. Burada (s) katı haldeki parçacık; (g) ise gaz haline karşılık gelmektedir	21
Şekil 3.1 LSG/QSG algoritması.....	45
Şekil 4.1. Kimyasal reaksiyonlarda katalizör etkisi	47
Şekil 4.2. Yüzeyler üzerinde sıklıkla görülen fiziksel olaylar. 1- Yüzeye tutunma (adsorbsiyon), 2-Difüzyon, 3-Bağlanma ve 4- Yüzeyden salınma (desorbsiyon).	48
Şekil 5.1. Sodyum borhidrür ve lityum borhidrür hidroliz reaksiyonu girdi, ara durum ve ürün molekülleri ile bu moleküllerin iç bağ uzunlukları.	52
Şekil 5.2. Hidrojen ve su molekülü ile $\cdot OH$ radikali ile ilgili bağ uzunlukları.....	53
Şekil 5.3. $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonu ara durumlarının katalizörsüz ortam konfigürasyonları.....	55
Şekil 5.4. $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonunun katalizörsüz ortamda göreceli enerji davranışı.	57
Şekil 6.1. Altın elementinin bulk yapısı ve birim hücre eksen uzunlukları.	59
Şekil 6.2. Altın elementinin bulk yapısının toplam enerjisinin kesilim enerjisine bağlı değişimi.	60
Şekil 6.3. Altın elementinin bulk yapısının toplam enerjisinin k-nokta setlerine bağlı değişimi.	61

Şekil	Sayfa
Şekil 6.4. a) İdeal 4 katmanlı dilim modeli örnek gösterimi ve b) YFT gösterimi.....	63
Şekil 6.5. Au(111) yüzeyinin aktif bölgeleri.	65
Şekil 6.6. Au(100) yüzeyinin aktif bölgeleri.	65
Şekil 6.7. Au(110) yüzeyinin aktif bölgeleri.	66
Şekil 6.8. Au(210) yüzeyinin potansiyel olarak aktif bölgeleri.	66
Şekil 7.1. Hidrojen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon konfigürasyonları. a) Atom üstü, b) Köprü, c)fcc ve d)hcp.	71
Şekil 7.2. Hidrojen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon konfigürasyonları. a) Atom üstü, b)fcc ve c)hcp.	71
Şekil 7.3. Oksijen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon konfigürasyonları. a) Atom üstü, b) Köprü, c)fcc ve d)hcp.	72
Şekil 7.4. ·OH radikalının Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon geometrileri. a) Atom üstü, b) Köprü, c) hcp.....	73
Şekil 7.5. Hidrojen atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki taban durum geometrileri. a) Atom üstü konum, b)Köprü konumu.	75
Şekil 7.6. Bor atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki kararlı durum geometrileri. a) atom üstü, b)Köprü ve c)4'lü boşluk.	75
Şekil 7.7. Oksijen atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki kararlı durum geometrileri. a) atom üstü, b)Köprü ve c)4'lü boşluk.	76
Şekil 7.8. OH radikalının Au(100) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b)Köprü ve c)4'lü boşluk.	77
Şekil 7.9. H atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b)Kısa köprü ve c)Uzun köprü.....	78
Şekil 7.10. B atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b)Kısa köprü ve c)Uzun köprü, d) 3'lü boşluk ve e) 4'lü boşluk.	79
Şekil 7.11. O atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b)Kısa köprü ve c)Uzun köprü, d) 3'lü boşluk.	80
Şekil 7.12. OH radikalının Au(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b)Kısa köprü ve c)Uzun köprü.....	81
Şekil 7.13. H atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) Atom üstü, b) c noktası, c) d noktası, d) e noktası ve e) f noktası.	82

Şekil	Sayfa
Şekil 7.14. B atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) Atom üstü bölge, b) Köprü bölgesi, c) d bölgesi.....	83
Şekil 7.15 O atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) Atom üstü bölge, b) Köprü bölgesi, c) c bölgesi, d) d bölgesi ve e) e bölgesi.....	84
Şekil 7.16. $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(210) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) Atom üstü bölge, b) Köprü bölgesi, c) c bölgesi.....	85
Şekil 8.1. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin Au(111) yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) NaBH_4 , b) NaBH_3 , c) NaBH_2 , d) NaBH , e) NaHBOH , f) NaOBH , g) NaOB , h) NaB(OH)_2 , i) NaBO_2	88
Şekil 8.2. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin Au(100) yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) NaBH_4 , b) NaBH_3 , c) NaBH_2 , d) NaBH , e) NaHBOH , f) NaOBH , g) NaOB , h) NaB(OH)_2 , i) NaBO_2	91
Şekil 8.3. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin Au(110) yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) NaBH_4 , b) NaBH_3 , c) NaBH_2 , d) NaBH , e) NaHBOH , f) NaOBH , g) NaOB , h) NaB(OH)_2 , i) NaBO_2	93
Şekil 8.4. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin Au(210) yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) NaBH_4 , b) NaBH_3 , c) NaBH_2 , d) NaBH , e) NaHBOH , f) NaOBH , g) NaOB , h) NaB(OH)_2 , i) NaBO_2	96
Şekil 8.5. LiBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin Au(210) yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) LiBH_4 , b) LiBH_3 , c) LiBH_2 , d) LiBH , e) LiHBOH , f) LiOBH , g) LiOB , h) LiB(OH)_2 , i) LiBO_2 ..	98
Şekil 8.6 LiB ve Na-B türlerinin altın yüzeyleri üzerinde hesaplanan adsorpsiyon enerjileri.....	102
Şekil 8.7. Horiuti-Polanyi yaklaşımı çerçevesinde kesişen potansiyel enerji eğrileri. ...	105
Şekil 8.8. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının serbest halde iken Au(111) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_4+2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{NaBH}_3+\text{H}+2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{NaBH}_2+2\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, d) $\text{NaBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, e) $\text{NaBH}_2+2\text{OH}+2\text{H}_2$, f) $\text{NaBH}+\text{H}+2\text{OH}+2\text{H}_2$, g) $\text{NaHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+2\text{H}_2$, h) $\text{NaOBH}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, i) $\text{NaBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, j) $\text{NaB(OH)}_2+3\text{H}_2$, k) $\text{NaBO}_2+4\text{H}_2$	107
Şekil 8.9. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre Au(111) yüzeyi üzerinde değişimi.	108

Şekil

Sayfa

- Şekil 8.10. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeyle etkileştiği durumların $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, b) $\text{NaBH}_2+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, c) $\text{NaBH}+\text{H}+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, d) $\text{NaHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+2\text{H}_2$, e) $\text{NaOBH}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, f) $\text{NaBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$ 110
- Şekil 8.11. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının serbest halde iken $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_4+2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{NaBH}_3+\text{H}+2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{NaBH}_2+2\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, d) $\text{NaBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, e) $\text{NaBH}_2+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, f) $\text{NaBH}+\text{H}+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, g) $\text{NaHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+2\text{H}_2$, h) $\text{NaOBH}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, i) $\text{NaBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, j) $\text{NaB}(\text{OH})_2+3\text{H}_2$, k) $\text{NaBO}_2+4\text{H}_2$ 112
- Şekil 8.12. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerinde değişimi. 113
- Şekil 8.13. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeyle etkileştiği durumların $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, b) $\text{NaBH}_2+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, c) $\text{NaBH}+\text{H}+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, d) $\text{NaHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+2\text{H}_2$, e) $\text{NaOBH}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, f) $\text{NaBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$ 114
- Şekil 8.14. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının serbest halde iken $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_4+2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{NaBH}_3+\text{H}+2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{NaBH}_2+2\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, d) $\text{NaBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, e) $\text{NaBH}_2+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, f) $\text{NaBH}+\text{H}+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, g) $\text{NaHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+2\text{H}_2$, h) $\text{NaOBH}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, i) $\text{NaBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, j) $\text{NaB}(\text{OH})_2+3\text{H}_2$, k) $\text{NaBO}_2+4\text{H}_2$ 115
- Şekil 8.15. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerinde değişimi. 116
- Şekil 8.16. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeyle etkileştiği durumların $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, b) $\text{NaBH}_2+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, c) $\text{NaBH}+\text{H}+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, d) $\text{NaHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+2\text{H}_2$, e) $\text{NaOBH}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, f) $\text{NaBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$ 118
- Şekil 8.17. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının serbest halde iken $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_4+2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{NaBH}_3+\text{H}+2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{NaBH}_2+2\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, d) $\text{NaBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, e) $\text{NaBH}_2+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, f) $\text{NaBH}+\text{H}+\cdot 2\text{OH}+2\text{H}_2$, g) $\text{NaHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+2\text{H}_2$, h) $\text{NaOBH}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, i) $\text{NaBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+3\text{H}_2$, j) $\text{NaB}(\text{OH})_2+3\text{H}_2$, k) $\text{NaBO}_2+4\text{H}_2$ 119

Şekil	Sayfa
Şekil 8.18. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre Au(210) yüzeyi üzerinde değişimi.	120
Şekil 8.19. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeyle etkileştiği durumların Au(210) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, b) $\text{NaBH}_2+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, c) $\text{NaBH}+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, d) $\text{NaHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, e) $\text{NaOBH}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, f) $\text{NaBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$	121
Şekil 8.20. LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının serbest halde iken Au(210) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{LiBH}_4+2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{LiBH}_3+\text{H}+2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{LiBH}_2+2\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, d) $\text{LiBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, e) $\text{LiBH}_2+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, f) $\text{LiBH}+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, g) $\text{LiHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, h) $\text{LiOBH}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, i) $\text{LiBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, j) $\text{LiB(OH)}_2+3\text{H}_2$, k) $\text{LiBO}_2+4\text{H}_2$	122
Şekil 8.21 LiBH_4 hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre Au(210) yüzeyi üzerinde değişimi.	123
Şekil 8.22. LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeyle etkileştiği durumların Au(210) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{LiBH}_2+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, b) $\text{LiBH}_2+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, c) $\text{LiBH}+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, d) $\text{LiHBOH}+\cdot\text{OH}+\text{H}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, e) $\text{LiOBH}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, f) $\text{LiBO}+\text{H}+\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$	124
Şekil 8.23 NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ara durumları içerisinde yer alan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin bütün Altın yüzeylerine başlandığı durumda oluşan göreceli enerji değişimleri.....	126
Şekil 8.24 NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları ara durumlarının Au(210) yüzeyi üzerinde elde edilen göreceli enerji diyagramı.	127
Şekil 9.1. Bir kimyasal reaksiyonun enerji grafiği.	130
Şekil 9.2. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için gözden geçirilmiş reaksiyon yolu.....	131
Şekil 9.3. LSG/KSG metodu ile hesaplanmış enerji grafiği.	132
Şekil 9.4. NaBH_4 ve 2 mol su ile oluşan hidrojen kopma reaksiyonu için başlangıç, geçiş ve son durumları.....	133
Şekil 9.5. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	135
Şekil 9.6. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	135
Şekil 9.7. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	136

Şekil	Sayfa
Şekil 9.8. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.....	137
Şekil 9.9. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun ilk H kopma adımı için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.	138
Şekil 9.10. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki ikinci geçiş durumu (GD2) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	140
Şekil 9.11. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki ikinci geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	140
Şekil 9.12. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki ikinci geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	141
Şekil 9.13. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	142
Şekil 9.14. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun ikinci geçiş durumlarının (GD2) Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.	143
Şekil 9.15. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki GD3^1 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	145
Şekil 9.16. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki GD3^1 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	145
Şekil 9.17. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki GD3^1 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	146
Şekil 9.18. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD3^1 geçişi için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	147
Şekil 9.19. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun GD3^1 geçiş durumu için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.....	148
Şekil 9.20. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki GD3^2 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	150
Şekil 9.21. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki GD3^2 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	150
Şekil 9.22. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki GD3^2 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	151
Şekil 9.23. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD3^2 geçiş durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumlar.....	151

Şekil	Sayfa
Şekil 9.24. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun GD3^2 geçiş durumu için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.....	153
Şekil 9.25. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki GD3^3 geçiş durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumları.	154
Şekil 9.26. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki GD3^3 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.	155
Şekil 9.27. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki GD3^3 geçiş durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumları.	155
Şekil 9.28. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD3^3 geçiş durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumlar.....	156
Şekil 9.29. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun GD3^3 geçiş durumu için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji diyagramı.	157
Şekil 9.30. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki dördüncü geçiş durumu (GD4) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları	159
Şekil 9.31. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki dördüncü geçiş durumu (GD4) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları. ...	159
Şekil 9.32. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki dördüncü geçiş durumu (GD4) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları. ...	160
Şekil 9.33. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD4 durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.	161
Şekil 9.34. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunu GD4 için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji diyagramı.	162
Şekil 9.35. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki beşinci geçiş durumu (GD5) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	163
Şekil 9.36. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki beşinci geçiş durumu (GD5) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	164
Şekil 9.37. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki beşinci geçiş durumu (GD5) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	164
Şekil 9.38. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD5 durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.	165
Şekil 9.39. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunu GD5 için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.	166

Şekil	Sayfa
Şekil 9.40. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki altıncı geçiş durumu (GD6) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	168
Şekil 9.41. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki altıncı geçiş durumu (GD6) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	168
Şekil 9.42. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki altıncı geçiş durumu (GD6) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	169
Şekil 9.43. NaBH ₄ ve LiBH ₄ hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD6 durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumlar.	170
Şekil 9.44. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun altıncı geçiş durumu (GD6) Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.....	171
Şekil 9.45. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki yedinci geçiş durumu (GD7) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	172
Şekil 9.46. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki yedinci geçiş durumu (GD7) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	173
Şekil 9.47. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki yedinci geçiş durumu (GD7) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	174
Şekil 9.48. NaBH ₄ ve LiBH ₄ hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD7 durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.	174
Şekil 9.48. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun yedinci geçiş durumu (GD7) Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji diyagramı.	176
Şekil 9.49. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki son geçiş durumu (GD8) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	177
Şekil 9.50. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki son geçiş durumu (GD8) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	178
Şekil 9.51. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki son geçiş durumu (GD8) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.....	179
Şekil 9.52. NaBH ₄ ve LiBH ₄ hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD8 durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.	179
Şekil 9.48. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun son geçiş durumu (GD8) Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.	181
Şekil 9.49. NaBH ₂ molekülünün 2H ₂ O, OH*+H ₂ O ve 2OH* radikal ve molekülleriyle varlığında elde edilen uyarılmış durumda elde edilen parçalanma konfigürasyonları.....	182

Şekil	Sayfa
Şekil 9.50. NaBH_2 molekülünün kararlı ve uyarılmış durumları için $2\text{H}_2\text{O}$, $\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}$ ve 2OH^* varlığında H kopma reaksiyonu için enerji grafikleri.....	182
Şekil 9.51. Altın yüzeylerinin her bir geçiş durumu için hesaplanan aktivasyon enerjileri.	183
Şekil 9.52. LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonları geçiş durumları enerjilerinin $\text{Au}(210)$ yüzeyinde karşılaştırılması.	184

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
eV	Electron volt
Å	Angström
K	Kelvin
L	Litre
kg	kilogram
J	Joule
Au	Altın
Pt	Platin
Pd	Paladyum
Ψ	Dalga Fonksiyonu
Na	Sodyum
Li	Lityum

Kısaltmalar	Açıklamalar
a.ü.	Atom Üstü
ABD-EB	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
k.k.	Kısa Köprü
KSG	Kuadratik Senkronize Geçiş
LSG	Lineer Senkronize Geçiş
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SMB	Sodyum Metaborat
TF	Thomas-Fermi
u.k.	Uzun Köprü
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

1. GİRİŞ

Enerji, insan yaşamının temel değişkeni olmuştur. İnsanlar, biyolojik ihtiyaçlarını bulunduğu yerlerdeki bitki ve hayvanlardan karşılarken, ısınma ve yemek pişirme ihtiyaçları için ilk olarak çevredeki yer üstü kaynaklarına yönelmiştir. Özellikle sanayi devriminden sonra kömür gibi yer altı kaynakları enerji kaynağı olarak kendisine geniş kullanım alanı bulmuştur. 19. yy'dan 20. yy'a geçişte ise kömür yerini fosil yakıtlara bırakmış, kitlesel ulaşım ve taşımacılık alanında yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Hatta geçtiğimiz yüzyıl içerisinde enerji kaynaklarını kontrol etme güdülerini devletleri karşı karşıya getirmiş, ülkelerin sınırlarının değişmesine yol açmıştır. Ancak fosil yakıtların önemli bir dezavantajı vardır. Kullanımları, atmosfere ciddi anlamda karbondioksit, karbonmonoksit gibi zehirli gazların salınımına sebep olmakta ve küresel ölçekte atmosferik sıcaklığın artmasına neden olmaktadır. Bu durum insan yaşamını olumsuz etkilemekte, biyolojik verimi azaltmakta ve kutuplardaki buzların eriyerek bazı ülkelerin yakın gelecekte sular altında kalma olasılığını artırmaktadır [1-5].

2000'li yılların başlarına gelindiğinde ise gerek küresel ısınma düzeyinin gezegenimizi tehdit eder boyuta gelmesi, gerekse fosil yakıt rezervlerinin azalma eğilimine girmesi dolayısıyla çevreyle uyumlu alternatif kaynakların kullanımına geçilmesi zorunlu hale gelmiştir. Tercih edilecek enerji kaynağı öncelikle sahip olduğu enerji içeriği açısından fosil yakıtlara denk veya üstün olmalıdır. Bir diğer önemli kriter ise yakıt olarak kullanıldığında çevreye yayacağı atıkların çevreyle uyumlu olması gerekmektedir. Hidrojen gazı, enerji içeriğinin yüksekliği ve yanma reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan ürünlerin çevreyle uyumlu olması dolayısıyla akla gelen ilk seçenektir. Örneğin hidrojen gazı, metan ve benzinden 3 kat daha fazla enerjiye sahiptir, yanma reaksiyonları sonucu ortaya çıkan ürün ise sudur. Yani oldukça avantajlı bir yakıttır [6]. Hidrojen gazı, çok çeşitli kimyasal ve biyolojik yapılardan farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir [7-15].

O halde hidrojen gazı insanoğlunun günlük talebini karşılamalı, ihtiyaçlarına cevap vermelidir. Hidrojen gazını günlük kullanım için hazır halde tutmak için akla gelen ilk çözüm hidrojeni depolamaktır. Ancak bunun önünde doğal bir engel vardır. Hidrojen gazının yoğunluğu oldukça düşüktür. Oldukça uçucu olan hidrojen gazı oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı altında depolanmak istenildiğinde oldukça büyük bir hacim kaplayacaktır.

Bunun üstesinden gelmek için basınç altında depolanabilir. Ancak düşük yoğunluklu bir gaz olduğundan basınç altında depolamak da oldukça zordur. Bunun için kalın çeperli, iç çeperleri ipliksi karbon yapılarla desteklenmiş yüksek basınca dayanıklı depolama tankları gereklidir. Bir diğer yöntem ise hidrojen gazını sıvılaştırarak depolamaktır. Bu işlem 21 K gibi çok düşük sıcaklıkta gerçekleştiğinden hidrojen gazını hem kalın çeperli bir tank ile depolamak hem de çok düşük sıcaklıkta tutmak gerekir. Bu gibi sistemler ağırlıkları ve maliyetlerinden ötürü günlük kullanım açısından uygunluk göstermemektedirler. Ayrıca depolama kabiliyetleri de istenilen düzeyin altındadır [16-20].

Kalın çeperli ağır tanklar ile hidrojen depolamaya alternatif olarak depolama da mümkündür. Bilindiği gibi karbon nanotüpler, metal-organik çerçeveler ve iki boyutlu grafen ve türevi gibi karbon temelli yapılar hidrojenle aralarında gerçekleşen fiziksel etkileşimler dolayısıyla belirli bir miktar depolamayı mümkün kılmaktadırlar. Hidrojen molekülleri Van der Waals etkileşimleri ile karbon yapılara tutunurlar. Bu etkileşim türü hidrojeni yüzeyinde veya iç/dış çeperlerinde tutan malzemenin özelliklerinde kalıcı değişime sebep olmaz. İsteğe bağlı olarak küçük sıcaklık ve basınç farkları ile yapıdan ayrılan ve kullanılabilen hidrojen molekülleri istenildiği an tekrar yapıya tutturularak tersinirlik sağlanmış olur. Yani mevcut yapı fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyarak defalarca kullanılabilir. Ancak bu yapılarda hidrojen gazının depolanması, oda sıcaklığında meydana gelen sıcaklık uyarmalarından ötürü istenen düzeyde gerçekleşmemektedir. Yapılan araştırmalar oda sıcaklığında sistemin toplam ağırlığının ancak %1-3'ü kadar depolama gerçekleştirilebileceğini göstermiştir [21-34].

Günlük ihtiyaca yönelik hidrojen eldesinin bir diğer yöntemi hidrojeni ihtiyaca yönelik anlık olarak üretmektir. Metal hidrürler hidrojen içeriği açısından oldukça yüksek değerlere sahiptirler. Oda sıcaklığında kararlı davranış sergileyebilen metal hidrürler, su ile reaksiyona girerek kontrollü hidrojen salınımına sebep olabilirler. Ayrıca su ile girdiği reaksiyon sonucunda ortaya çıkan ürünler çevreyle uyumludur. Metal hidrürlerden “lityum borhidrür” ve “sodyum borhidrür” sahip oldukları ağırlıkça sırasıyla %18,6 ve %10,8'lik hidrojen oranıyla oldukça dikkat çekmektedirler [35,36]. Bu gibi yapılardan hidrojen elde etmenin ilk olarak akla gelen 2 yöntemi mevcuttur. Bunlar termal ayrıştırma (pyroliz) [38-40] ve su yardımıyla parçalama (hidroliz) yöntemleridir [37-40]. Termal ayrıştırma yöntemi metal yüksek sıcaklıkta gerçekleşir ve metal hidrürlerin erime sıcaklıklarında yapının içerdiği hidrojen tamamen salınır. Bu yöntem oldukça yüksek sıcaklık

gerektirdiğinden enerji verimliliği açısından pratik uygulamalar için uygun değildir. Hidroliz yöntemi ise metal hidrürlerin sulu çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında parçalanması yoluyla hidrojen üretimini mümkün kılmaktadır. Bu yöntemde suyun parçalayıcı etkisinin yanında parçalanma etkisi de mevcuttur. Hidroliz yöntemi, termal ayrışma yöntemine göre çok daha düşük sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşmektedir. Bu bakımdan günlük ihtiyaca yönelik hidrojen gazı üretimi için kullanılabilir [38-50].

Ancak metal borhidrürlerin hidrolizinin de önünde bazı engeller vardır. Bunlardan birincisi sulu çözeltinin oda sıcaklığında tam hidrojen gazı salınımı gerçekleştiriyor oluşudur. Reaksiyon süreci içerisinde suyun parçalanmasından ötürü ortamda oluşan OH^- iyonlarının zaman içerisinde ortamın pH derecesini yükseltmekte ve reaksiyonun önce yavaşlamasına sonra da durmasına sebep olmaktadır. Bir diğer önemli problem ise hidroliz reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan ürünlerin oldukça kararlı olmalarıdır. Örneğin, 1 mol MBH_4 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ vs.) 2 mol su ile reaksiyona girdiğinde reaksiyonun ilk adımlarında oluşan OH^- lerinin oranı belirli bir değerin üzerine çıktığında reaksiyon durmaktadır. Reaksiyonun son adımında oluşan MBO_2 ($\text{M}=\text{Na}, \text{Li}$ - Metaborat) ürün molekülünün çökelti oluşturması da reaksiyonun yavaşlamasında önemli bir etkiye sahiptir. Yapılan araştırmalar, reaksiyon hızının sulu çözeltide düşük olduğunu ve bir süre sonra durduğunu göstermektedir. Bu durumda reaksiyon katalizörler yardımıyla hızlandırılabilir [38-40,54,55].

Katalitik metal borhidrür hidroliz reaksiyonu geçmişten günümüze birçok bilimsel çalışmanın konusu olmuştur [40-84]. Geçiş soy metallerinin diğer birçok reaksiyonda olduğu gibi bu reaksiyonda da yüksek aktivite gösterdiği bilinmektedir. Gerek toz haline getirilmiş nano partikül olarak gerekse çeşitli destek yapıların üzerine kararlı bir şekilde tutturulmuş geçiş metal yapıları hidroliz reaksiyonu için katalizör olarak bir çok kez denenmiştir. Metal tozlar farklı oranlarda ortaya çıkan düşük indeksli (111), (100), (110) gibi yüzey yapılanmalarına sahiptir. Bu yüzeyler içerisinde (111) yüzeyleri en kararlı yüzey olarak göze çarpmaktadır. Bu sebeple MBH_4 hidroliz reaksiyonları için yapılan teorik araştırmalarda katalitik yüzey olarak M(111) yüzeyleri yaygın olarak kullanılmıştır [65-71]. Bugüne kadar yapılan deneyler, toz metallerin nanopartikül düzeyine küçültülmesinin katalitik aktiviteyi artırdığını göstermektedir. Bu durumun, nanopartikül düzeyde ortaya çıkan farklı düşük ve yüksek indeksli yüzey yapılanmalarından kaynaklandığı düşünülebilir.

Bu tezin temel amacı, metal borhidrürlerin hidroliz reaksiyon mekanizmasını anlamak ve bu mekanizmaya katalitik yüzeylerin etkisini teorik olarak belirlemektir. Bu amaçla, altın (Au) kristalinin düşük indeksli (111), (100), (110) yüzeyleri ile yüksek indeksli (210) yüzeyinin sodyum ve lityum borhidrür hidroliz reaksiyonu için reaksiyon mekanizması Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) kullanılarak incelenmiştir. İlk olarak 1 mol sodyum veya lityum borhidrür molekülüne karşılık 2 mol su varlığında reaksiyon için uygun bir yol önerilmiştir. Bu reaksiyon yolu, NaBH_4 ve LiBH_4 yapılarından sırasıyla hidrojen kopmasını, suyun parçalanarak $\cdot\text{OH}$ ve H radikallerinin oluşumunu, temel Na-B veya Li-B komplekslerine $\cdot\text{OH}$ radikali tutunmasını ve en son NaBO_2 veya LiBO_2 oluşumu ile 4 mol hidrojen molekülü çıkışını içmektedir. Bilindiği gibi reaksiyonlar girdilerden ürünlere doğru bir dizi ara durumları takip ederek ilerlerler. Reaksiyon ara durumlarının tespiti ve katalitik yüzeylerle etkileşme biçiminin tespiti mevcut katalizörlerin reaksiyona etkisini belirlemede veya istenilen özelliklere sahip katalizörlerin sentezlenmesinde çok önemli rol oynamaktadır.

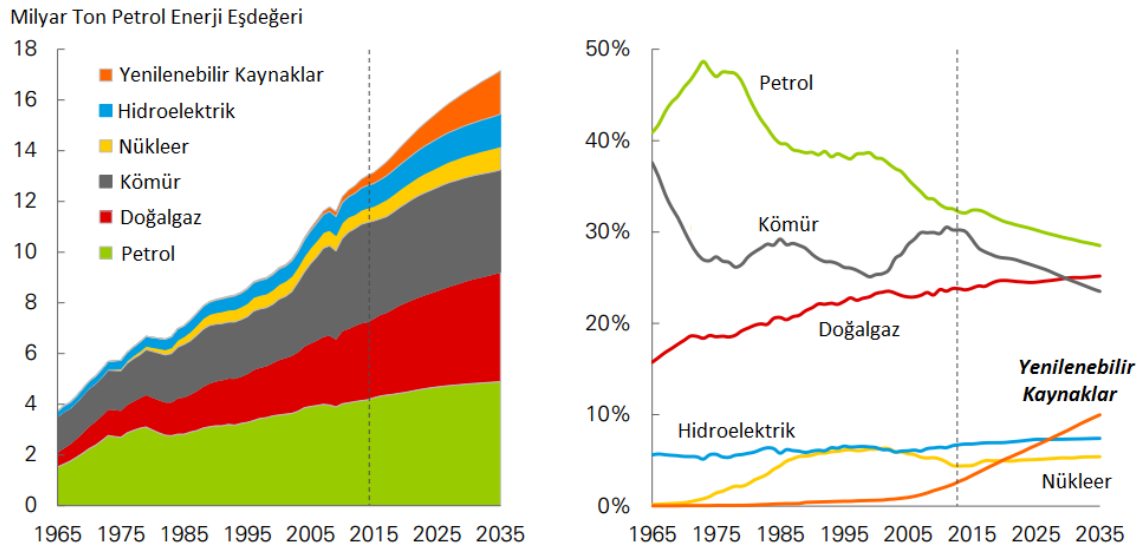
Bu tez kapsamında ise ilk olarak reaksiyon ara durumları yukarıda belirtilen sitokiyometrik oranlara bağlı kalınarak önerilmiştir. Daha sonra bu ara durumlar gaz fazında ve yukarıda belirtilen altın yüzeyleri üzerindeki kararlı durum geometrileri elde edilmiştir. Yüzeylerin aktivite tayini ise ara durumların yüzeyler üzerindeki kararlı durum geometrilerinin sahip olduğu elektronik enerjiler yoluyla gerçekleştirilmiş ve elde edilen göreceli enerjiler yoluyla yapılmıştır. Bilindiği reaksiyonlar endotermik (ısı alan) ve ekzotermik (ısı veren) reaksiyonlar olarak kabaca ikiye ayrılırlar. YFT teorisi hesaplamaları ile elde edilen elektronik enerjiler, yani iç enerji değerleri, reaksiyon girdilerinin enerji değeri baz alınarak hesaplanan göreceli enerjiler temel alınarak incelendiğinde ardışık adımlar arasında ısı alma-ısı verme davranışının yüzeyden yüzeye değişiklik gösterdiği gözlemlenmiştir. Daha sonra önerilen ara durumlar arasındaki geçiş durumları araştırılarak altın yüzeyleri NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ara durum geçişleri için sınıflandırılmıştır. Daha sonra benzer ara durumlar Li elementi varlığında oluşturulmuş ve yüksek indeksli Au(210) yüzeyinin katalitik aktivitesi NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için kıyaslanmıştır.

2. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK METAL BORHİDRÜRLER

2.1. Hidrojen

Enerji, insanoğlu için yaşamın sürdürülebilirliği demektir. Özellikle refah kavramı, son 200 yılda enerji erişilebilirliğiyle eşdeğer tutulmuş, dünyadaki ekonomik ve sosyal değişimlerin tetikleyicisi olmuştur. Özellikle 19. yüzyılda sanayi devriminden sonra o ana kadar neredeyse sömürülen yerüstü kaynakların yerini fosil kaynaklı yakıtlar almış ve günümüze değin giderek artan miktarlarda kullanılmışlardır. Fosil yakıtların konvansiyonel kullanımı 1712 yılında Thomas Newcomen'in buhar makinesini icat etmesiyle başlamıştır [1].

Başlıca fosil yakıtlar olarak bilinen kömür, doğalgaz ve petrol 1950'li yıllarda çok ciddi miktarlarda kullanılmaya başlanmıştır ve bu kaynakların kullanımının en fazla olduğu zaman diliminin ise 2030'lar olacağı öngörülmektedir [2]. Grafikten açıkça görüleceği üzere, bu yıllardan sonra yenilenebilir enerji kaynaklarının giderek artan miktarda kullanılmaya başlanacaktır (Şekil 2.1). Geçtiğimiz yüzyılda dünya nüfusunun 4 kat artışına karşılık enerji ihtiyacı 24 kat artmıştır.



Şekil 2.1. Başlıca enerji kaynaklarının yıllara bağlı olarak tüketimi ve gelecek kullanım tahmini [3].

Fosil yakıtların yenilenemez doğası, ulusal ve uluslararası düzeyde yönetimleri enerji güvenliği kavramına giderek daha fazla önem vermeye itmiştir. Her ne kadar doğalgaz ve kömür yakıtlar sırasıyla 70 ve 200 yıl gibi uzun zaman diliminde kullanılmaya devam edilecek olsalar da, çok daha fazla miktarda ve geniş spektrumda kullanım alanına sahip olan petrol çok daha erken tükenecektir [4]. Son 20 yıl insanoğlunun yaşamsal kaygılarına bir yenisini eklemiştir; Küresel ısınma. Özellikle 1950’den beri fosil yakıtların yoğun olarak kullanılmasıyla ortaya çıkan oldukça yüksek karbondioksit (CO_2) seviyeleri, küresel ısınma gibi dünyayı çok uzun bir süre canlı yaşamını kısıtlayacak veya canlı yaşamına izin vermeyecek bir hale sokacak çok ciddi bir tehlike ile karşı karşıya bırakacaktır. Yapılan araştırmalara göre fosil yakıt kullanımına paralel olarak ormanların tahrip edilmesine bağlı yıllık 7×10^{12} kg CO_2 açığa çıkmaktadır. Buna karşılık ormanlar ve okyanuslar ise yıllık 4×10^{12} kg karbondioksiti absorbe edip çözebilmektedir. Aradaki yıllık 3×10^{12} kg karbondioksit miktarı farkı ise atmosferdeki toplam karbondioksit miktarının % 0,4 artması anlamına gelmektedir [5]. Bu durumu engellemenin en etkin yolu Fosil yakıtların kullanılmasını ciddi oranda azaltmak ve atmosferdeki karbondioksit seviyelerini olabildiğince aşağıya çekmektir. Bunu gerçekleştirmenin en akla yatkın yolu “alternatif enerji kaynaklarına” yönelmektir. Bu yeni yakıt kolaylıkla erişilebilir, yüksek enerji içeriğine sahip, ucuz ve kullanımı sonucu oluşan yan ürünler çevreyle dost olmalıdır. Akla gelen ilk ve en etkin çözümlerden birisi “Hidrojen” enerjisini günlük yaşamda kullanılabilir duruma getirmektir.

Hidrojen, evrende en bol bulunan elementtir ancak %1’inden daha azı moleküler halde bulunmaktadır. Hidrojen molekülü çoğu moleküle göre oldukça küçüktür. Renksiz, kokusuz, tatsız ve havadan yaklaşık 14 kez daha hızlı yayılabilen bir moleküldür. -253°C ’de sıvı, -259°C ’de katı hale geçmektedir. Yoğunluğu $0,09 \text{ kg/m}^3$ olup havadan oldukça hafiftir. Büyük çoğunlukta suyun yapı taşı olarak H_2O molekülünde bulunan Hidrojen atomu, likit veya gaz haldeki hidrokarbonlara ve kimyasal hidrürlere atomik halde bağlıdır. Hidrojen’in bir diğer dikkat çekici özelliği ise sahip olduğu enerji içeriğinin konvansiyonel olarak kullanılan hidrokarbonlara göre neredeyse 3 kat yüksek olmasıdır. Havadaki hacimsel yanma limiti oldukça yüksektir; bu durum ancak belirli bir yoğunluk değerine sahip olduğunda yanma oluşturabileceği anlamına gelir [6].

Hidrojen gazı çok çeşitli tekniklerle elde edilebilir. Termokimyasal işlemler, fosil yakıtlar ve biyokütlelerden hidrojen elde etmek için ısı ve kimyasal reaksiyonları kullanır. Suyun

(H₂O) elektrolizi veya güneş enerjisi yoluyla hidrojen gazı ve oksijen elde etmek mümkündür. Bakteri ve algler gibi mikroorganizmalar biyolojik işlemler yoluyla hidrojen üretebilirler [7].

Çizelge 2.1. Hidrojen, Metan ve Petrol’ün fiziksel ve kimyasal özellikleri [6].

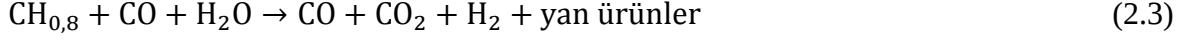
Özellikler	Hidrojen (H ₂)	Metan (CH ₄)	Petrol (-CH ₂ -)
En düşük Isıl Değeri (kWh/kg)	33,3	13,9	12,4
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı (°C)	585	540	228-501
Alev Sıcaklığı (°C)	2,045	1875	2,200
Havada Yanma Limiti (Hacim %)	4-75	5,3-15	1,0-7,6
Minimum Yanma Enerjisi (mW*s)	0,02	0,29	0,24
Havada Yayılması (m/s)	2,65	0,4	0,4
Havadaki Difüzyon Katsayısı (cm ² /s)	0,61	0,16	0,05
Kirlilik	Yok	Yok	Yüksek

Örneğin, buhar yardımıyla metanın yeniden düzenlenmesi, termokimyasal yolla hidrokarbonlardan hidrojen elde etme işlemlerinin başında gelmektedir. Bu teknik ilk olarak 1889’da Tessie du Motay tarafından önerilmiş [8] ve endüstriyel anlamda uygulaması ilk kez 1930’da gerçekleştirilmiştir. Bu teknikte 800-1000 °C sıcaklık aralığındaki su buharı, metan kaynağı olarak doğalgaz ile katalizör varlığında etkileştirilerek hidrojen gazı üretilmektedir. Buhar-Metan Reformasyonu’nda, 3 ila 35 bar basınç aralığında katalizör varlığında hidrojen, karbon monoksit (CO) ve az miktarda karbondioksit ortaya çıkar (Eşitlik-2.1) [9]. Ardından katalizörler eşliğinde Su-Gaz Değişimi, Eş. 2.1’de verilen (Water-Gas Shift Reaction-WGS) reaksiyon ile ortaya çıkan hidrojen gazı miktarı artırılır [10,11].



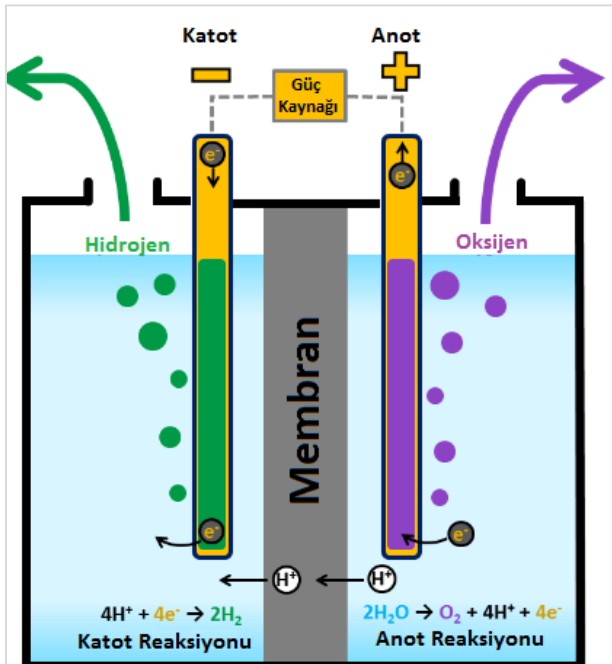
Kömürü’nün Gazlaştırılması (Coal Gasification) işlemi ise bir başka hidrojen üretim tekniğidir. Aslında gazlaştırma tekniği genel olarak fosil yakıtların kullanılabilir gazlara dönüştürülmesi işlemidir. Kömür’ün kimyasal olarak oldukça değişken ve kompleks

olmasından ötürü birçok ürüne dönüştürülebilmesi mümkündür. Kömür Gazlaştırma reaksiyonu yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşir (Eşitlik-2.3)[12,13].



Reaksiyon gerçekleştikten sonra karbon monoksit karışımından ayrılarak Su-Gaz Değişimi reaksiyonu yardımıyla daha fazla hidrojen gazı ve karbondioksit elde edilir. Hidrojen gazı, elde edilen son karışım içerisinde ayrıştırıldıktan sonra karbondioksit de ayrıştırılarak depolanabilir [10,11].

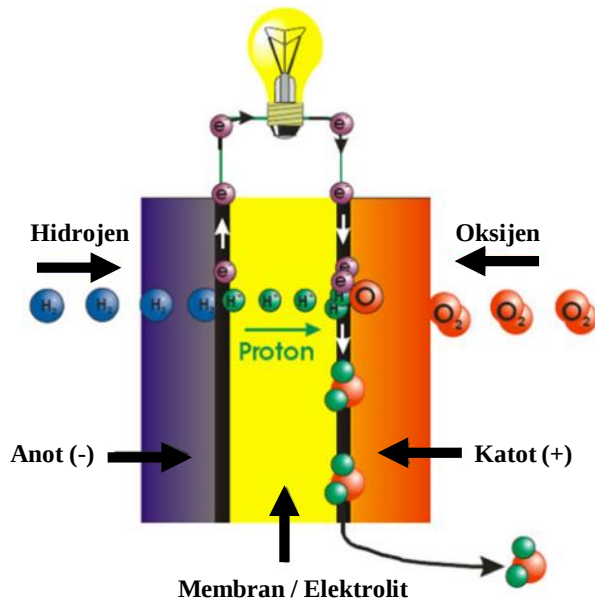
Elektroliz ise yenilenebilir kaynaklardan hidrojen elde etmenin umut vadeden yollarından birisidir. Elektrik akımı suyun içerisinde geçirilerek yüksek saflıkta hidrojen ve oksijen elde edilir [14]. Şekil 2.2'den açıkça görülebileceği gibi su ilk olarak anot elektrotu ile tepkimeye girerek oksijen gazı ve pozitif yüklü hidrojen iyonları oluşturur. Oluşan elektrik akımı devre boyunca akmaya devam eder ve bu sırada oluşan pozitif yüklü hidrojen iyonları yani protonlar membran içerisinde geçerek katoda ulaşırlar. Katoda ulaşan protonlar nötr hale gelerek, diğer hidrojenlerle de birleşip hidrojen molekülünü oluştururlar (Şekil-2) [15].



Şekil 2.2. Polimer Elektrolit Membran (PEM) Elektrolizörü [15].

Hidrojen gazı oldukça ilgi çekici enerji kaynağıdır. Ancak, kömür, doğalgaz ya da petrolün aksine hidrojen gazı birincil enerji kaynağı değildir. Kullanılabilmesi için ilk önce enerji kullanılarak elde edilmesi gerekir. Daha sonra içerdiği kimyasal enerji istenildiği zaman kullanılmak amacıyla yanma ortamına aktarılabilir veya anlık olarak yanma reaksiyonları vasıtasıyla kullanılabilir.

Elde edilen hidrojen gazının enerjiye dönüştürülmesi noktasında kullanılan en etkin cihaz Proton Değişimli Yakıt Hücreleridir (PEMFC) [16].



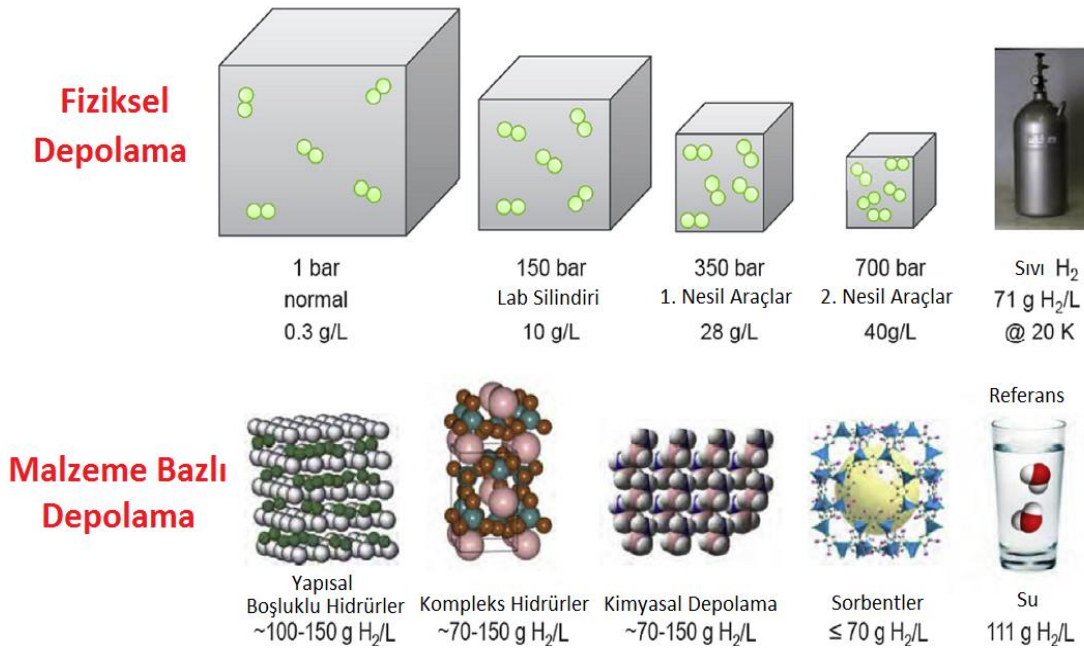
Şekil 2.3. Proton bazlı yakıt hücrelerinin parçaları ve çalışma şeması [16].

Yakıt hücreleri yakıtın kimyasal enerjisini yanma reaksiyonu olmadan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal aygıtlardır. Bu hücrelerde hidrojen gazı, metanol, etanol yakıt olarak kullanılabilirler. Çalışma prensibi oldukça basittir. İlk olarak hidrojen molekülü yakıt hücresinin anot kısmında parçalanır ve oluşan hidrojen atomlarının elektronları anlık olarak kullanılabilir veya depolanabilir. Ürün olarak kalan protonlar ise membran içerisinden geçerek katot kısmına ulaşır ve burada katot kısmında bulunan katalizör yardımıyla parçalanmış oksijen atomlarıyla birleşerek su moleküllerini oluşturur. İçten yanmalı motorlarda ortaya çıkan NO_x, SO_x, CO₂ ve CO gibi zararlı gazların oluşumuna sebep olmayan proton bazlı yakıt hücreleri çalışma esnasında gürültü kirliliğine de sebep olmazlar. Tek dezavantajları ise yüksek maliyetleridir [16].

2.2. Hidrojen Gazının Depolanması

Hidrojen gazı, oda sıcaklığında ve atmosfer basıncı altında depolanmak istediğinde oldukça düşük bir hacimsel yoğunluğa sahiptir. Başka bir açıdan bakacak olursak, 1 kg H_2 , 3,79 L (1 Galon) benzinin sahip olduğu enerji içeriğine sahiptir. Ancak hacimsel ölçek altında bakacak olursak 1 kg hidrojen gazının oda sıcaklığı ve standart atmosfer basıncı altında depolanmak istendiğinde $1,3 \times 10^4$ L gibi bir hacme gereksinim duyulacaktır. Bu değer ortalama büyüklükte bir arabanın hacmine eşdeğerdir [17].

Pratik uygulamalarda hidrojen gazının depolama hacmini küçültmek gerekliliğinden geçmişten günümüze kullanılan en sık ve akla gelen ilk çözüm yüksek basınç kullanmaktır. Buradaki temel amaç hidrojen gazını mümkün olduğunda sıkıştırarak hacimsel depolama kabiliyetini artırmaktır.



Şekil 2.4. Fiziksel ve Malzeme Bazlı Hidrojen Depolama [18].

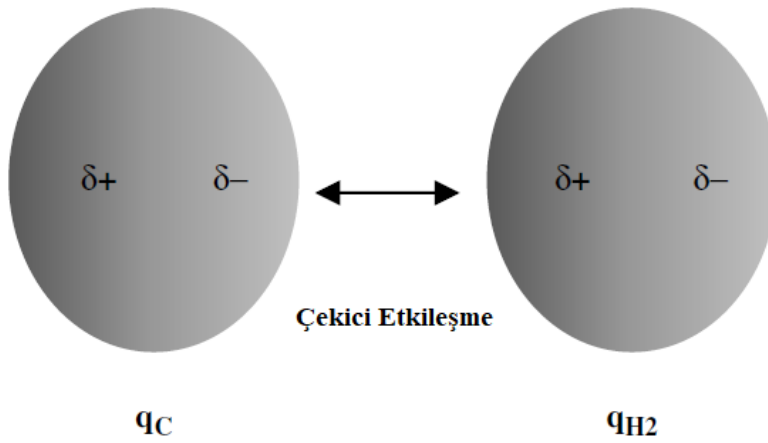
Moleküler halde depolama imkanı sağlayan yüksek basınçlı kaplar geleneksel olarak 200 ile 300 bar arasında bir basınç altında depolama sağlamaktadır. İç çeperlerinin karbon fiber ile güçlendirildiği çelik kaplar ise 700 bar basınç değerine kadar dayanıklılık sergilemektedirler [6,19]. Ancak yüksek basınçlı sistemler bütünsel olarak değerlendirildiklerinde yüksek hacme ve ağırlığa sahip olduklarından pratik uygulamalar açısından uygun değildir. Yüksek basınçlı sistemlerin bir diğer önemli problemlerinden

birisi de hidrojen aktarımı sırasında yaşanması olası sızıntılardır. 700 bar'lık sistemler için enerji yoğunluğu 4.4 MJ/L'dir.

Yüksek basınçlı fiziksel depolama sistemlerinin yanı sıra hidrojeni sıvılaştırarak depolama fikri de oldukça kabul görmektedir. Hidrojen gazı yaklaşık 21 K (-252 °C) sıcaklığında sıvı hale gelmektedir ve 700 bar basınçlı sistemler düşünüldüğünde enerji yoğunluğu 8,4 MJ/L değerine ulaşmaktadır. Bu değer benzin ile kıyaslandığında (31,6 MJ/L) oldukça düşüktür [20,21]. Görüldüğü gibi hidrojen gazını oda sıcaklığında ve sıvılaştırma sıcaklığında sıkıştırarak depolamak günlük kullanım ihtiyaçlarını sağlama açısından oldukça yetersizdir.

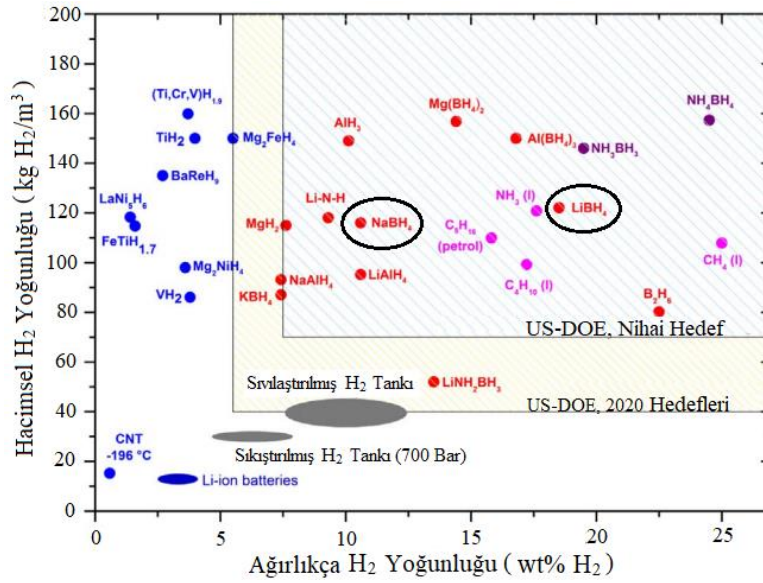
Eğer hidrojen gazı fiziksel olarak etkinlikle depolanamıyorsa, daha önce üretilen hidrojen moleküllerinin çeşitli moleküler yapılar ile fiziksel etkileşme halindeyken depolanmaları sağlanabilir. Bu çerçevede hidrojen gazını depolamak için genel olarak karbon temelli malzemeler tercih edilmiştir. Karbon nanotüpler (CNT) [21,22], metal-organik çerçeveler (MOF) [24-26], Grafen [27-29] vb. yapılar sıklıkla araştırma konusu olmuşlardır. Bilindiği gibi hidrojen molekülü karbon temelli malzemelere Van der Waals etkileşimleri vasıtasıyla tutunmaktadırlar. Moleküllerin yük dağılımlarında gerçekleşen asimetric değişimler birbirleri üzerinde geçici olarak dipol moment indüklerler ve birbirlerini çekerler[30]. Van der Waals etkileşiminin var olduğunu söyleyebilmek için etkileşme enerjilerinin 0,2-0,6 eV mertebesinde olması gerekmektedir. Hidrojen gazının serbest elektrona sahip olmayışından ötürü moleküler yapılar ile ve tekil kristal yüzeyleri ile zayıf etkileşirler. Bu tarz etkileşim hidrojen gazının yapıdan sökülmesi ve istendiği anda tekrar yapıya tutunabilmesi için yüksek düzeyde tersinirlik ve tutunma/salınma noktasında oldukça hızlı bir kinetik davranış sergilemektedir [31].

Tüm bu avantajlarının yanı sıra bu tarz sistemlerin en önemli dezavantajı Van der Waals etkileşme enerjisinin düşük oluşundan dolayı oda sıcaklığında depolamanın etkinlikle gerçekleştirilememesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü sıcaklık uyarmaları etkileşme şiddetini düşürmekte, bu durum da depolama kabiliyetini azaltmaktadır [32,33].



Şekil 2.5. Van der Waals etkileşimleri karbon yüzeyler ve hidrojen atomu üzerindeki elektron yoğunluklarının anlık olarak değişiminden kaynaklanır [30].

Şu noktaya kadar hidrojen depolama fikrinin günümüz ihtiyaçlarını karşılamaktan oldukça uzak olduğundan söz ettik. Bu durumu Şekil 2.6 yardımıyla daha rahat anlayabiliriz.



Şekil 2.6. Hidrojen gazı için çeşitli depolama sistemleri [34].

Herhangi bir araca monte edilmiş (on-board) hidrojen sistemleri için hedefler Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (ABD-EB) tarafından belirlenen hedefler Şekil 2.6'da verilmektedir. Bu şekil, ağırlıkça ve hacimce en uygun değere sahip hidrojen depolama sistemlerini ve malzemeleri göstermektedir. 2020 ve 2025 yılları için oluşturulan bu hedeflere göre herhangi bir teknoloji ile hidrojen enerjisini kullanacak bir aracın menzilinin en az 482 km olmalı ve bütün depolama sistemi göz önüne alındığında ağırlıkça

%5,5'i depolanmış hidrojen olması beklenmektedir. Bu hedeflere göre, hacimsel olarak düşünüldüğünde ise her m^3 'lük depolama sistemi başına hidrojen miktarı 40 kg olmalıdır [35].

2.3 Hidrojen Kaynağı Olarak Metal Borhidrürler

Depolama sistemlerinin pratik uygulamalarda ortaya çıkardığı problemlerden ötürü ihtiyaç duyulan hidrojen gazını anlık olarak üretmek ve ihtiyaca yanıt verebilecek kadar kullanmak oldukça akla yatkındır. Şekil 2.5'ten açıkça görülebileceği gibi başta $NaBH_4$ (Sodyum borhidrür) ve $LiBH_4$ (Lityum borhidrür) olmak üzere ABD-EB'nın hedefleriyle ağırlıkça ve hacimce hidrojen miktarı temelinde uygunluk gösteren birçok malzeme bulunmaktadır. Hedefler dahilinde bulunan malzemeler hidrojen atomunu kristal yapıları içerisinde kimyasal bağlar vasıtasıyla tuttuklarından çeşitli reaksiyonlar (hidroliz, termal ayrışma vb.) vasıtasıyla bu hidrojeni kontrollü bir şekilde salabilirler.

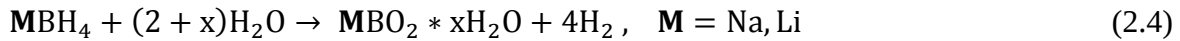
Borhidrürler (MBH_4 , $M=Li, Na, K, Rb, Cs$) ise gerek sahip olduğu hidrojen içeriği açısından, gerekse diğer özelliklerinden ötürü pratik uygulamalar açısından oldukça önemli bir pozisyonundadır. Borhidrürler, periyodik tablonun 1A grubu alkali metalleri ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) vasıtasıyla stabilize edilen $[BH_4]^-$ anyonlarından oluşmaktadır. Hidrojen atomları, anyonun merkezi olan Bor atomuna kovalent bağıyla bağlıdır [17,36,37].

Sodyum borhidrür ise oda sıcaklığında su ile kendiliğinden ve güvenli bir şekilde reaksiyona girmesinden ötürü pratik uygulamaların gerçekleşmesi noktasında önemli bir potansiyel sunmaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi;

- $NaBH_4$ 'ün 10,8%, $LiBH_4$ 'ün ise 18,1% ağırlıkça hidrojen oranına sahip olması,
- Su ile reaksiyonunun oldukça düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi,
- Çevreyle tamamen uyumlu ve kararlı MBO_2 (Metal Metaborat) reaksiyon ürünü açığa çıkarması,
- Hidroliz reaksiyonunun katalizörler tarafından hızlandırılabilmesi ve kontrol edilebilmesi,
- $NaBH_4$ çözeltilerinin alev almaması ve atmosferik ortamda aylarca kararlı halde kalabilmesinin aksine. Ancak $LiBH_4$ 'ün neme karşı oldukça hassas olması,

şeklinde vurgulanabilecek birçok özelliği MBH_4 bileşiklerini oldukça avantajlı duruma getirmektedir [38-42].

Hidrojen gazı, metal borhidrürlerden (NaBH_4 ve LiBH_4) termal ayrışma [38-40] ve hidroliz yoluyla elde edilebilir [38,43,44].



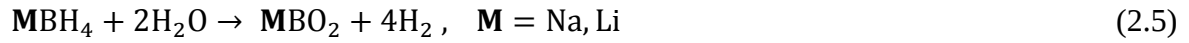
Görüldüğü gibi Sodyum borhidrür ve Lityum borhidrür 2 mol su ile reaksiyona girdiğinde 1 mol metal metaborat ve 4 mol hidrojen molekülü açığa çıkmaktadır. Ancak Eşitlik 2.6'dan da görüldüğü gibi reaksiyon daha fazla miktarda su ile gerçekleşebilir. Bu reaksiyonun 2 mol su ile gerçekleşmesini pratik uygulamalar açısından gerekli kılan bazı şartlar vardır. Bunlardan ilki artan su miktarına bağlı olarak sistemin bütünündeki hidrojen miktarının azalmasıdır.

Çizelge 2.2. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarında ağırlıkça hidrojen miktarının değişimi [36].

	Metal Metaborat'ın Hidrasyon Miktarı			
Metal Hidrür	x=0	x=0,5	x=2	x=4
NaBH_4	10,92%	9,73%	7,34%	5,53%
LiBH_4	18,90%	9,72%	7,33%	5,52%

Çizelge-2.2'den de rahatlıkla görülebileceği gibi reaksiyonun daha fazla su ile gerçekleşmesi çözeltinin içerdiği hidrojen gazı miktarının da düşmesi anlamına gelmektedir. Bu durum pratik uygulamaların gereksinim duyduğu enerji miktarını karşılamadaki zorluk anlamına gelmektedir. İkinci önemli husus ise NaBO_2 bileşiğinin çözelti içerisindeki çözünme durumudur. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: 25 °C'de NaBH_4 'ün çözünürlüğü 100 gr su başına 55 gr'dır. Yani 1,46 mol NaBH_4 başına 5,56 mol sudur [46,47]. Diğer bir problem ise ürün bileşiği NaBO_2 'nin suda oldukça zor çözünmesidir. Yapılan çalışmalar sadece 28 gr'ının 100 gr suda çözünebildiğini göstermektedir. O halde sodyum metaborat bileşiğinin hali hazırda reaksiyon ortamı içerisinde çözünmesi için 100 gr suya karşılık 16 gr sodyum borhidrür kullanılmalıdır [46]. Bu da 1 mol NaBH_4 'e karşılık 13,22 mol H_2O kullanılması anlamına gelmektedir. Bu gibi sebeplerden dolayı reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürecek etkili bir katalizör elde edildiğinde yukarıda sayılan problemleri önüne geçilmiş olunacaktır [48]. Son olarak

hidrasyon probleminden bahsetmek gerekir. Yine Eş. 2.4'e bakacak olursak, fazladan su kullanıldığında yani $x \neq 0$ değerleri için metaborat bileşiğinin su ile etkileşerek kristalize halde çökelme yapmasından ötürü ortamdaki su miktarı da buna bağlı olarak azalmaktadır. Bu da reaksiyon süresince çözeltiye sürekli olarak su ekleme ihtiyacını doğurmaktadır. Bu da ağırlıkça hidrojen gazı oranını düşürmektedir [48-50]. Yukarıda sayılan sebeplerden ötürü sodyum ve lityum borhidrür hidroliz reaksiyonları 1 mol metal borhidrüre karşılık 2 mol su ile gerçekleşmelidir. Çünkü reaksiyon bu sitokiyometrik oranlar dahilinde gerçekleştiğinde ürün molekülünün hidrasyona uğrama ihtimali azalmakta ve ağırlıkça hidrojen oranı sabit kalmaktadır. Bu sitokiyometrik oran dahilinde Eş. 2.4 yeniden ifade edilirse metal borhidrürler için en uygun reaksiyon denklemi.



Reaksiyon'un 2 mol su ile gerçekleştiği duruma yani ideal hidroliz reaksiyonunabakıldığında ürün olarak ortaya çıkan hidrojenin yarısı borhidrürden, diğer yarısı ise sudan elde edilir [36]. Eğer NaBO_2 'ın çözelti içerisinde kalması isteniyorsa suyun sitokiyometrik katsayısının en az 11,04 olması gerekliliği yapılan deneyde gösterilmiştir [36]. Ancak bu durum ağırlıkça hidrojen oranını düşürmektedir.

Metal borhidrürlerden hidrojen gazı eldesini mümkün kılan yollardan birinin sıcaklıkla ayrışma yöntemi (termoliz) olduğundan kısaca bahsedilmiştir. Sıcaklıkla ayrıştırma yöntemi reaksiyonun başlaması ve reaksiyon girdilerini aynı sıcaklığa getirmek için yüksek sıcaklık gerektirdiğinden dezavantajlıdır. Aynı zamanda termoliz yöntemi yüksek düzeyde ekzotermiktir ve ortaya çıkan bu yüksek ısıyı kontrol etmek oldukça zordur [51,52]. İdeal koşullar altında, katalizörsüz ortamda reaksiyon başladıktan sonra hidrojen çıkışı gözlemlenir. LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonları ekzotermiktir ve sırasıyla -301,4 kJ/mol [53] ve -210 kJ/mol [54] enerji reaksiyon ortamına aktarılır. İdeal koşullarda sodyum ve lityum borhidrür hidroliz reaksiyonu az bir miktar su varlığında bile kendiliğinden gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonlarında en büyük problem reaksiyon ortamı içerisinde zamanla OH^- iyonlarının sayısının artması ve bu durumun ortamın bazikliğini artırması dolayısıyla reaksiyonun hızının azalması veya tamamen durmasıdır. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarında katalizör kullanılma gerekliliğinin temel sebebi, diğer birçok reaksiyonda olduğu gibi aktivasyon bariyerini düşürmesidir çünkü reaksiyon sürdükçe ortadaki su moleküllerinin parçalanmasıyla OH^- iyonları oluşur ve bazik ortam

reaksiyonun sürdürülebilmesi için gerekli olan enerji miktarını yükseltir. Bu da hidrojen gazı çıkışının önündeki en önemli engellerden birisidir [39-41,55,56].

NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarında olduğu gibi birçok reaksiyonda en önemli hususlardan birisi en uygun katalizörü seçmektir. En uygun katalizörü seçerken dikkat edilmesi gereken en önemli nokta ise reaksiyon ara durumlarının katalizör yüzeylerle nasıl etkileştiğini tespit etmek ve davranışı konusunda bilgi sahibi olmaktır. Çünkü kimyasal reaksiyonlar girdi moleküllerinden başlayarak sırayla birbirini takip eden birçok ara durumdan oluşur. Katalitik yüzeyler sahip oldukları potansiyel olarak güçlü bölgeler vasıtasıyla parçalayıcı etkiye sahiptirler. Yüzey etkisi göz önüne alındığında yüzeye tutunma, bağ kırılmaları, bağ oluşumları, difüzyon ve yüzeyden salma gibi birçok karmaşık olay karşımıza çıkmaktadır. Tekil kristal yüzeylerinin veya nanopartiküllerin belirli bir reaksiyon için etkisini ortaya koyabilmek için ilgili reaksiyonun ara durumları bilinmelidir. Deneysel olarak, oldukça kısa ömürlü olan bütün ara durumların tespiti mümkün değildir. Ancak teorik olarak olası ara durumları önermek ve reaksiyon adımları için katalizör etkisini gözlemlemek mümkündür. Bu noktada SBH ve LBH hidroliz reaksiyonu için ara durumların tespiti de pH etkisi kadar önemli bir problem teşkil etmektedir.

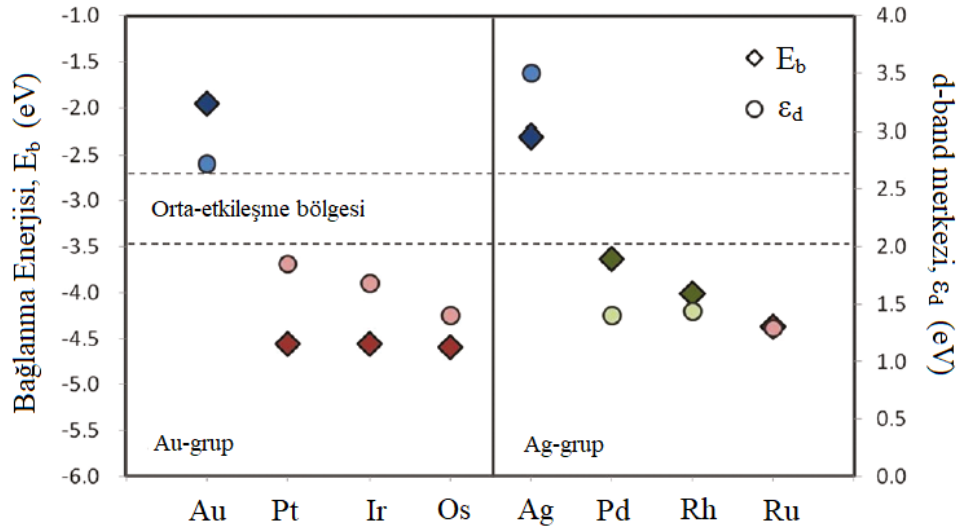
Bugüne kadar, NaBH_4 hidroliz reaksiyonunu ve BH_4^- kısmi oksidasyonu katalitik etki hem deneysel hem de teorik olarak yoğunlukla incelenmiştir. Bu konuda Schlesinger ve arkadaşları tarafından yapılan öncü çalışmada kobalt tuzu ve borik asit hızlandırıcı olarak kullanılmış, pH miktarının zamana bağlı olarak artmasının hidrojen çıkış oranını düşürdüğü tespit edilmiştir [40]. Zaman içerisinde yapılan çalışmalar asit tabanlı maddelerin zararlı oluşlarından ve homojen ortamda katalizörün ayrıştırılmalarından sonra yeniden kullanılmaları konusundaki zorluklardan dolayı geçiş metalleri yüksek aktivitelerinden ötürü katalizör olarak sıklıkla tercih edilmiştir. Ayrıca sıvı çözelti ve geçiş metal parçacıklarının heterojen ortam oluşturmalarından ötürü geçiş metal katalizörler istendiği zaman çözeltilerden ayrıştırılabilir ve arzu edilen hidrojen miktarında bağlı olarak yeniden kullanılmak üzere kullanılabilirler. Bu noktada bir başka öncü çalışmada Amendola ve ekibi tarafından, katalizör olarak iyon değişimli reçine destekli rutenyum kullandıkları çalışmalarında NaBH_4 hidroliz reaksiyonunu incelemişlerdir. Ayrıca reaksiyonu kontrollü gerçekleştirmek amacıyla NaOH (Sodyum hidroksit) bileşiği çözeltiliye belirli miktarlarda ilave edilmiştir. NaOH çözeltisi ani pH artışını önlemektedir [41].

Demirci ve grubu tarafından yapılan ve geniş sıcaklık aralığında (30 °C-80 °C) oldukça farklı NaBH_4 (6 mol/L'ye kadar) başlangıç konsantrasyonları kullanılarak yapılan deneyde ara durumların, NaBH_4 'deki B-H bağlarının yerini B-OH bağlarının almasıyla hidroksiboratlara $\text{BH}_{4-z}(\text{OH})_z^-$, (z: 1 $\rightarrow$ 4) olduğunu göstermiştir. Yapılan bu çalışmada reaksiyon ortamının pH'ının reaksiyon kinetiğini değiştirdiği belirtilmiştir [55]. Smirnova tarafından yapılan çalışmada, hidroliz reaksiyonu sonucunda ortamda NaOH (sodyum hidroksit) bulunmasına bağlı olarak pH düzeyinin reaksiyonu yavaşlattığı görülmüştür [57]. Bir başka çalışmada ise Liu ve arkadaşları reaksiyon ortamını kararlı hale getirmek amacıyla kullanılan NaOH'in su aktivitesini düşürdüğü sonucuna varmıştır [58]. Lee ve Chen de benzer sonuçlara varmışlardır [59,60]. Katalitik NaBH_4 hidroliz reaksiyonu çerçevesinde pH etkisinin incelendiği ve reaksiyon ara durumlarının önerildiği öncü çalışmada Pecsok ve grubu, hidroliz reaksiyonunu 3 mol su ve asit katalizör olarak H^+ ile gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonun ilk adımında H^+ ile etkileşen BH_4^- oldukça kararsız BH_5 molekülünü oluşturmuş ve hemen ardından BH_3 ve H_2 moleküllerine bozunmuştur. Daha sonra BH_3 molekülü su ile reaksiyon göstermiş ve H_3BO_3 ürünü meydana gelmiştir [61]. Guella ise paladyum (Pd) katalizör kullanarak yaptığı incelemede BH_4^- başlangıç adsorpsiyonunu BH_3^- ve H oluşumunun takip ettiği sonucuna varmış ve ayrıştırıcı adsorpsiyon süreci içerisinde B-H bağlarının homolitik olarak koptuğunu belirtmiştir. Yapılan reaksiyon mekanizması analizinde su molekülünün ayrılan H atomu ile etkileşerek H_2 molekülünün açığa çıkmasına sebep olduğu, OH iyonunun ise BH_3^- ile birleşerek hidroksiborat oluşumuna sebep olduğu önerilmiştir. Reaksiyon mekanizması ise su molekülü ile borhidrür iyonunun ardışık parçalanmalar sonucu $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ürünüde sonlanmakta olduğunu göstermektedir [62]. Pena-Alonso ise karbon nanotüp üzerine dağılmış Pt ve Pd nanopartüküllerini katalizör olarak kullandıkları çalışmalarında reaksiyon mekanizması konusunda öneride bulunmuşlardır. Pd ve Pt parçacıklarının M_I and M_{II} şeklinde indislendiği çalışmada başlangıç BH_4^- adsorbsiyonu bu iki metal merkezinden birisinde gerçekleşir ve parçalanma sonucu oluşan BH_3^- molekülü ile H atomu farklı metal kısımları üzerine tutunurlar. Daha sonra su molekülü hidrojen atomuyla birleşerek hidrojen molekülünü oluşturur. Sonuç olarak OH^- iyonu ardışık parçalanma reaksiyonları esnasında bor merkezli moleküle bağlanarak $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ve 4 mol hidrojen molekülü açığa çıkar [63]. Andreiux [64] ve Kaufman [65] benzer sonuçlara ulaşmışlardır.

Teorik olarak yapılan çalışmaların neredeyse tamamı BH_4^- iyonunun elektro-oksidasyonunu temel almaktadır. Bu reaksiyonlar genellikle geçiş metal yüzeylerinin en kararlı yüzeyleri olan (111) yüzeyleri üzerinde incelenmişlerdir. Janik ve ekibi'nin gerçekleştirdikleri iki ayrı çalışmada BH_4^- iyonunun oksidasyonu Au(111) ve Pt(111) yüzeyleri üzerinde incelenmiştir. Mikro-kinetik modelleme'nin ilk prensipler yöntemleriyle yapıldığı çalışmalarda oksidasyon reaksiyonu bazı temel reaksiyonlar çerçevesinde şekillenmektedir. Buna göre oksidasyon destekli parçalanma reaksiyonları B-H bağlarının kopması, O-H bağlarının kopması ve B-OH bağlarının oluşumu şeklinde tanımlanabilir. Çeşitli yüzey potansiyelleri için yapılan hesaplamalar sonucunda oluşturulan görelî Gibbs serbest enerjisi diyagramlarına göre B(OH)_4^- ve BO_2 oksidasyon reaksiyonları sonucunda ortaya çıkması muhtemele sürün molekülleridir [66,67].

Kasai ve grubunun yaptığı benzer bir çalışmada ise Au(111) ve diğer geçiş metal atomlarıyla katkılanmış Au-M(111) yüzeylerinin elektro-oksidasyon davranışları incelenmiştir. Janik ve grubunun yaptığı çalışmaya benzer olarak, B-H bağlarının kopması ve B-O bağlarının oluşumu şeklinde gerçekleşebilecek reaksiyon çeşitli yüzey potansiyelleri altında farklı ara ürün ve ürün oluşumu sergilemektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda farklı yüzey potansiyelleri altında yüzeyler üzerinde ürün olarak B(OH)_3 , BOOH and BHO_2 moleküllerinin oluşabileceği tespit edilmiştir [69,70].

Kasai ve grubunun yaptıkları diğer bir çalışmada ise BH_4 molekülünün çeşitli geçiş metal ve metal yüzeyleri (Au ve Pt yüzeylerinin yanı sıra Ir, Os, Pd, Ru, Ag, Rh (111) yüzeyleri) üzerinde başlangıç tutunma davranışı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre BH_4 molekülü Au(111) yüzeyi moleküler tutunma sergilemiştir. Pt(111) yüzeyi ise molekül parçalanarak BH^* ve 3H^* oluşumuna (* işareti ilgili molekül veya atomun yüzey üzerine tutunduğunu yani bağlandığını göstermektedir) sebep olmuştur. Ayrıca hesaplanan bağlanma (tutunma veya adsorpsiyon) enerjileri ve bağlanma esnasında d-band merkezinin fermi enerji seviyesine göre kayma miktarına bağlı olarak bir aktivite tablosu elde edilmiştir [70-72].

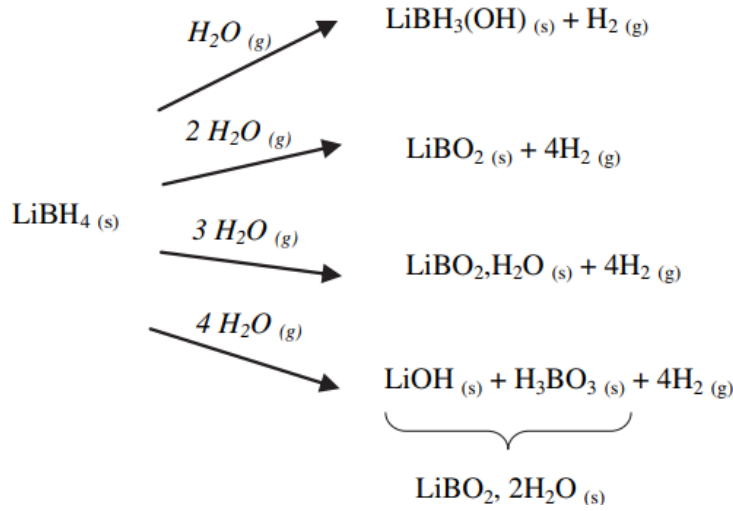


Şekil 2.7. BH_4 molekülünün metal yüzeylere tutunması durumu için hesaplanan bağlanma enerjileri (E_b) ve d-band merkezlerinin kayma miktarları (ϵ_d) [70].

Şekil 2.7 analiz edildiğinde, Au(111) yüzeyinin düşük aktivite gösteren kısımda yer aldığı anlaşılmaktadır. Orta etkileşme bölgesi ise ilgili metal yüzeyin ilgili moleküle bağlanma enerjisinin ve d-band merkezi kayma miktarının bulunması gereken bölgedir. Aynı çalışma içerisinde OH^* molekülünün BH_4 parçalanmasına etkisi incelenmiştir [70]. Parçalayıcı etkiye sahip geçiş metal yüzeyleri üzerinde BH_4 molekülü ile eş zamanlı olarak tutunan OH moleküllerinin parçalanma davranışını moleküler tutunma durumuna çevirdiği görülmektedir. Bir diğer teorik çalışmada ise Fang ve arkadaşları BH_4^- hidroliz reaksiyonunu katalizörsüz ortamda sırasıyla 4 ve 2 mol su ile gerçekleştirmişlerdir. MP2 (Moller- Plesset Pertürbasyon Teorisi) hesaplamalarına göre, hidrojen bağlarının oldukça önemli olduğu bu reaksiyonda 2 mol su varlığında elde edilen ürün BO_2 (metaborat) olarak göze çarpmaktadır [73]. Belki de şu ana kadar yapılmış en geniş kapsamlı çalışmada Johnson ve grubu, NaBH_4 ve su çözeltisi içerisindeki hidroliz reaksiyonu ara durumlarını açıklığa kavuşturmak amacıyla hesaplamaları için YFT temelli VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) paket programının yanı sıra geçiş durum teorisi hesaplamaları için NEB (Nudged Elastic Band-Dürtülmüş Band Methodu) ve AIMD(Ab-initio Moleküler Dinamik) metotlarını kullanışlardır. Yapılan hesaplamalar sonucunda reaksiyon ara durumlarının $\text{BH}_{4-x}(\text{OH})_x^-$ şeklinde belirtilebilecek hidroksiborat temelli oldukları tespit edilmiştir [74].

Literatüre bakıldığında LiBH_4 hidroliz reaksiyonuna ilişkin oldukça fazla miktarda bilimsel çalışma mevcuttur. Bu konuda lüteratürde öncü olma vasfı taşıyan çalışmalardan

birisinde Arkhipov, LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun gaz halindeki 2 mol su ile gerçekleşmesi gerektiği sonucuna varmış ve Eşitlik-2.5'e uygunluk gösterecek şekilde 1 mol lityum metaborat (LMB) LiBO_2 ve 4 mol hidrojen molekülünün açığa çıkması gerektiğini gösteren bir reaksiyon yolu önermiştir [75]. Mitrofanova ve grubu ise LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi için gaz halindeki 1 mol su molekülünün yeterli olduğu sonucuna varmıştır. Elde edilen bulgulara göre reaksiyon sonucunda 1 mol $\text{LiBH}_3(\text{OH})$ molekülü ile 1 mol hidrojen molekülü açığa çıkmıştır [76]. Kojima ve ekibi, LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun 1 mol LiBH_4 'e karşılık 3 mol su ile gerçekleşmesi gerektiğini belirtmiştir. Reaksiyonun sonucunda ise çıkışı sağlanan 4 mol hidrojen molekülünün yanı sıra, LMB molekülünün 1 mol su ile hidrasyona uğradığı sonucuna varmıştır. Ayrıca reaksiyonun başlangıcındaki su miktarı arttıkça LMB molekülünün hidrasyon miktarının da arttığı belirlenmiştir. Reaksiyonun başlangıçta sahip olduğu su miktarı ne kadar az ise aktivitenin o oranla arttığı sonucuna varılmıştır. Çünkü ısı veren bir tepkimedir [77]. Matthews ve arkadaşları, su buharı ile yaptıkları deneylerde ideal reaksiyonun sitokiyometrik oranlarının LiBH_4 için 1, su molekülü için ise 4 olduğu sonucuna varmışlardır. Reaksiyonun sonucunda ise 4 mol hidrojen molekülünün yanı sıra LiOH ve H_3BO_3 moleküllerinin açığa çıkması gerektiği önerilmiştir. LiBH_4 hidroliz reaksiyonu ise reaksiyon sonucunda oluşan yüksek pH değerinin reaksiyonu yavaşlatmasından ötürü mobil uygulamalar için önerilmemektedir [56]. Bir başka çalışmada Goudon ve ekibi, standart sıcaklık ve basınç altında (1 atm, 25 °C) LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun 1 mol LB'e karşılık gaz halindeki 4 mol su ile gerçekleşmesi gerektiğini göstermiştir. Matthews ve grubunun bulgularının tersine reaksiyon 2 mol su ile hidrasyona uğramış LMB molekülü ve açığa çıkan 4 mol hidrojen molekülü ile sonlanmaktadır. Buna göre reaksiyon başladıktan sonra ortaya çıkan LMB zaman geçtikçe su molekülleri ile oldukça kararlı $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin oluşumuna sebep olmuştur [78]. Ayrıca 2 mol su ile hidrasyona uğramış LMB molekülü ise termal ayrıştırma yöntemleriyle LMB ve su moleküllerine ayrıştırılabilmektedir [79].



Şekil 2.8. $LiBH_4$ hidroliz reaksiyonu için su molekülü miktarına bağlı olarak önerilen reaksiyon mekanizmaları. Burada (s) katı haldeki parçacık; (g) ise gaz haline karşılık gelmektedir [78].

Foulkes ve grubu yaptıkları deneylerde LB ile su buharı etkileşmelerinin içerilen hidrojen gazı miktarının tam olarak açığa çıkarmadığını ortaya koymuştur. Ayrıca reaksiyon ilerledikçe ortaya çıkan hidroksit radikallerinin reaksiyonu yavaşlattığı ve hidrojen gazı çıkışını engellediği tespit edilmiştir [80]. Laversenne, $LiBH_4$ molekülünün su ile gerçekleşen reaksiyonu sonucunda LMB hidrasyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Ancak LMB molekülü ve hidrasyonu sonucu oluşan bileşikler yüksek kararlılıklarından ötürü oldukça fazla miktarda suyu tutmaktadırlar. Bu durum reaksiyona giren su miktarının fazlalığına ve depolama performansının olumsuz etkilenmesine sebep olmaktadır [49]. $LiBH_4$ filmlerinin hava ile etkileşime bırakılarak hidroliz davranışının incelendiği başka bir çalışmada ise zamana bağlı olarak film yüzeyi üzerinde farklı moleküllerin ara ürün ve ürün yapılanmaları olarak oluştuğu görülmektedir. Hidroliz başladıktan 2 saat sonra film üzerinde LMB yapılanmalarının arttığı görülmektedir. 5 saatten sonra yüzey üzerinde LMB oluşumunun yanı sıra az miktarda da $LiOH$ görülmektedir. 24 saatin sonunda ise $LiOH$ ve $Li_2B_4O_7$ molekülleri yüzey üzerinde tamamen baskın bir şekilde görülmektedirler. Elde edilen bu veriler ışığında 4 mol $LiBH_4$ ile 9 mol su molekülü reaksiyona girmekte, 2 mol $LiOH$, 1 mol $Li_2B_4O_7$ ve 16 mol H_2 molekülü oluşmaktadır [81].

LBH hidroliz reaksiyonu için, oldukça pahalı olan Pt (Platin), Pd (Paladyum) ve Au(Altın) gibi geçiş metalleriyle ilgili yapılan çalışmalar ise oldukça az sayıdadır. Kojima, $LiCoO_2$ metal oksitinin destekleyici yapı olarak kullanıldığı çalışmada, metal oksit üzerine

dağılmış Pt nano-partiküllerinin katalitik aktivitesini incelemiştir. Yapılan deneyler sonucunda katalizörsüz ortamda göze çarpan düşük hirojen salınımı yerine yapının içerdiği hidrojenin tamamının salındığı ve Pt- LiCoO₂ katalizörünün yeniden kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca reaksiyon sonucunda LMB molekülü hidrasyona uğramıştır [82]. Ayrıca grafen ve karbon yapıların üzerine dağılmış Pt nano-partikülleri de LiBH₄ molekülünden hidrojen çıkış sıcaklığını düşürmektedir. Bu çalışmalarda hidroliz reaksiyonu incelenmemiştir [83,84]. Pd nano-partiküllerinin grafen üzerine düzgün dağıldığı alaşımın katalizör olarak kullanıldığı çalışmada da katalizör kullanmının hidrojen salınım sıcaklığını düşürdüğü gözlemlenmiştir [85].

Literatürde Au (Altın) elementinin kullanıldığı nadir deneysel çalışmalardan birisinde yüksek sıcaklıkta ergimiş halde bulunan LiBH₄, 5 µm'den daha küçük çaplara sahip Au nano-partikülleri ile etkileşmeye bırakılarak katalitik aktivite tayini yapılmak istenmiştir. Ancak Au nano-partikülleri katalitik etki sergilememiş, Li⁺ iyonları ile kimyasal reaksiyon göstererek AuCu₃ yapısına benzer şekilde Li-Au alaşımlarının oluşumuna sebep olmuştur. Yapılan X-ışını karakterizasyonu Au nano-partiküllerinin ağırlıklı olarak (111) yüzeylerine sahip oldukları belirlenmiştir [86].

LiBH₄ ve NaBH₄ her ne kadar pratik uygulamalar için oldukça fazla miktarda çalışmanın konusu olsalar da hidroliz reaksiyonunun bazı dezavantajları mevcuttur. Bunlardan ilki NaBH₄ sulu çözeltisinin içinde bulunduğu depolama ünitesini tahriş ederek zarar verebilme kabiliyetinin oluşudur [87]. Ayrıca NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun yüksek düzeyde ekzotermik oluşu reaksiyon ortamının sıcaklığını yükselterek su buharının oluşmasına ve sodyum katyonlarıyla borat anyonlarının taşınmasına ve hidrojenin kirlenmesine sebep olmaktadır [88,89]. Son olarak NaBH₄ pahalı bir madde olarak göze çarpmaktadır. LiBH₄ ise suya oldukça duyarlıdır. Bu, neme karşı hassas oluşu anlamına gelmektedir [78]. Katalizörsüz ortamda reaksiyon tamamlanamamaktadır ve susuz LMB yan ürününden LiBH₄ molekülünü tekrar elde etmek neredeyse imkansızdır [56,77]. Ayrıca sodyumun doğada lityumdan fazla miktarda bulunmaktadır.

Sonuç itibarıyla yukarıda sunulan literatür özeti bir bütün olarak ele alındığında LiBH₄ ve NaBH₄ hidroliz reaksiyon mekanizmaları ve reaksiyon ara durumları konusunda yapılan araştırmalar henüz ortak noktada buluşamamıştır. Reaksiyon mekanizması belirsizliğine ek olarak deneysel yöntemlerle gözlemlenmesi oldukça zor olan reaksiyon ara durumlarının

tespiti noktasında yine bir eksiklik göze çarpmaktadır. Bilindiği gibi LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan hidrojenin yarısı suyun parçalanmasıyla oluşmaktadır. Suyun parçalanması sonucu oluşan OH radikalleri ($\cdot\text{OH}$) ise reaksiyon ortamının pH düzeyini artırarak reaksiyon ortamının kararlı hale gelmesine ve bunun sonucunda hidrojen çıkışının durmasına sebep olmaktadır. Yapılan araştırmalar LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun NaBH_4 'e göre pH değişimine daha duyarlı olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Bir diğer önemli problem ise bahsi geçen reaksiyonlar için en uygun katalizörün henüz sentezlenememiş olmasıdır. Katalizörler ile hızlandırılan kimyasal reaksiyonlar için en önemli problemlerden birisi katalizör yüzeylerinin zaman içerisinde reaksiyon ara durumları veya ürün molekülleri tarafından tıkanması veya yüzey zehirlenmesine uğramasıdır. Kuşkusuz bu noktada atılması gereken en önemli adım reaksiyonun içerdiği girdi, ara durum ve ürün moleküllerinin katalitik yüzeylerle etkileşme mekanizması konusunda bilgi sahibi olmaktır. Kasai ve grubunun elde ettiği verilere göre Au(111) yüzeyi, BH_4 uyarılması için Platin grubu elementleri içerisinde en düşük aktiviteye sahip yüzey olarak göze çarpmaktadır. Yapılan hesaplamalarda ise Platin elementinin aktivitesinden dolayı BH_4 molekülünün kendiliğinden parçalandığı görülmüştür [70-72]. Bu tez kapsamında önerilen bütün ara durumların seçilen katalitik yüzeyler üzerinde gözlemlenebilmesi amaçlanmış, bu sebepten ötürü düşük katalitik aktivitesiyle bilinen Altın elementi tekil kristal yüzeyleri tercih edilmiştir. Yapılan hesaplamaların temelini NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonuna ait girdi, ara durum ve ürün moleküllerinin Au(111), Au(100), Au(110) ve Au(210) yüzeyleriyle etkileşme mekanizmasını incelemek oluşturmakta ve yüzey yağılanmalarının katalitik etkiyi nasıl etkilediğinin anlaşılması amaçlanmaktadır.

Hesaplamalara öncül olarak reaksiyonun içerdiği 12 adet atom (1 Na, 1 B, 2 O ve 8 H) kullanılarak mümkün temel ve yan ara ürün molekülleri önerilmiştir. Ara durumlar ve içerdiği moleküller önerildikten sonra reaksiyon yolu oluşturulmuştur. Reaksiyon yolu ardışık B-H ve su molekülü içerisindeki O-H bağı kopmalarını, B-OH bağ oluşumlarını ve ürüne giden yolda tekrar O-H ve B-H bağ kopmalarını içerecek şekilde tasarlanmıştır. 1 mol NaBH_4 ve 2 mol H_2O molekülü olan reaksiyon girdileri ile başlamış, 1 mol NaBO_2 ve 4 mol H_2 molekülü ile sonlanmıştır. Aynı yol LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(210) yüzeyi üzerinde incelenmesi için de kullanılmıştır.

Başlangıçta H ve $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile B ve O atomlarının; ayrıca reaksiyon yolu çerçevesinde üretilen bütün Na-B moleküllerinin Au(111), Au(100), Au(110) ve Au(210) yüzeyleri üzerindeki bağlanma mekanizmaları incelenmiştir.

NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun hangi yüzey üzerinde daha kolay gerçekleşeceğini bulmak amacıyla iki farklı yöntem benimsenmiştir. Bu yöntemlerden ilki her bir ara durum için temel Na-B yapılarının, H atomlarının yüzeye bağlı; $\cdot\text{OH}$ radikallerinin ve H_2O moleküllerinin vakum ortamında serbest halde kalmalarını içermektedir. Daha sonra $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeylere bağlanması sağlanarak her bir ara durumun alabileceği yüksek ve düşük enerjili konfigürasyonlar belirlenmiştir. Bu ara durum enerjileri reaksiyon yolu üzerinden reaksiyon girdileri enerji seviyesi baz alınarak görelî olarak tanımlanarak reaksiyon enerji diyagramı oluşturulmuştur. Görelî iç enerji değişimleri reaksiyon yolu içerisinde tercih edilebilecek konfigürasyonları tercih konusunda fayda sağlayacaktır.

İkinci yöntem ise su moleküllerinin yüzey üzerinde temel Na-B yapılarıyla etkileşmesini ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzey üzerine bağlanmış halde bulunduğu ardışık ara durumlar arasında yapılan geçiş durumu hesaplamalarını içermektedir. Bu düşüncenin temelinde NaBH_4 hidroliz reaksiyonunda suyun çözücü olarak işlevi ve reaksiyon sonucunda ortaya çıkan hidrojenlerin yarısının sudan diğer yarısının ise NaBH_4 molekülünden karşılanıyor oluşudur. Bu yöntemde her bir ara durumu diğer ara duruma bağlayan ve aynı zamanda birbirleriyle yapısal olarak uyum gösteren konfigürasyonlar üretilmiş, daha sonra reaksiyon geçiş durumlarını bulmak için kullanılan algoritma yardımıyla her bir ara durum arasındaki mevcut geçiş durum enerjileri ve konfigürasyonları elde edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen her bir yüzeye ait reaksiyon enerji diyagramı yüzeylerin aktivitelerini her bir reaksiyon adımı için bağıl olarak belirlemeye olanak sağlamaktadır. Reaksiyon adımları göz önüne alındığında ara basamakların hangi yüzey üzerinde daha kolay gerçekleşeceğini belirlemek nanopartikül tasarımı konusunda deneysel çalışmalara yol gösterecektir.

Hesaplamalar Material Studio 6.0 adlı kompakt simülasyon paketinin CASTEP adlı YFT'yi temel alan kristal yüzeylerin düzlem dalgalar ile temsil edildiği program vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen Tekil-Nokta Enerji, Geometri Optimizasyonları ve Reaksiyon ara basamakları arasındaki geçiş durumları CASTEP adlı program aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. CASTEP paket programı oldukça

yoğun olarak kullanılan, literatür ile uyumlu sonuçlar üretebilen kapasiteye sahiptir [90,91].

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Malzemelerin elektronik özelliklerinin, diğer birçok özellik gibi malzemenin makro özellikleri üzerinde çok önemli bir etkisinin olduğu uzun süredir bilinmektedir. Elektronik yapı teorisindeki gelişmelerin hızlı ve güçlü bilgisayarlar ile bir araya gelmesi malzemelerin elektronik yapılarına bağlı olarak birçok özelliğinin başarılı bir biçimde tahmin edilmesine sebep olmuştur. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin (YFT) başarısı da mevcut malzemelerin özelliklerinin atomik ölçekte belirlenmesini mümkün kılmasının yanı sıra yeni malzemelerin teorik olarak dizayn edilmesine ve daha sonra deneysel süreçlere öncülük etmesinden kaynaklanmaktadır [92].

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin temelleri Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılmıştır ve taban durum enerjisinin elektron yoğunluğuna ρ bağlı olduğu varsayımına dayanır [93]. Diğer bir deyişle sistemin elektron yoğunluğu ile taban durum enerjisi arasında bire bir uygunluk söz konusudur [94].

Hohenberg ve Kohn teoreminin önemini anlamak için yapılabilecek en doğru başlangıç dalga fonksiyonu yaklaşımıyla karşılaştırmaktır. Dalga fonksiyonu ψ kuantum mekaniğinde kilit rol oynar. Bunun sebebi dalga fonksiyonun bilinmesinin, incelenen sistemin bütün özelliklerinin bilinmesine yol açmasıdır. N elektrona sahip bir sistemin dalga fonksiyonu, her bir elektron için 1 adet spin ve 3 adet uzaysal koordinata sahip olduğu için $4N$ tane değişkene sahiptir. Elektron yoğunluğu dalga fonksiyonunun karesinin $N-1$ sayıdaki elektron koordinatı üzerinden integre edilmesiyle elde edilir. Spin yoğunluğu elektron sayısından bağımsız olmak üzere 3 tane uzaysal koordinata bağlıdır. Dalga fonksiyonunun kompleks yapısı elektron sayısının artışına bağlı bir şekilde üstel olarak artmaktadır. Buna karşılık elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden bağımsız olarak aynı sayıda değişkene sahiptir. Bu iki yöntemle bulunan taban durum enerjileri birbirlerinden farklıdır ve bu problemin nasıl çözüleceği tam olarak bilinmemektedir. YFT'nin amacı ise tam olarak budur. Yani taban durum enerjisiyle buna karşılık gelen elektron yoğunluğunu doğru olarak üretmektir [95,96].

Elektron yoğunluğunun bilinen 3 adet önemli özelliği mevcuttur.

- $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$, yani yoğunluğun hacim üzerinden integrasyonu sistemdeki elektron sayısını verir.
- Elektron yoğunluğunun pik noktası çekirdeğin konumuna karşılık gelir.
- Pik noktasının yüksekliği çekirdek yükünü ile orantılıdır.

Fonksiyonelin nasıl bir kavram olduğunun üzerinde durulması gerekmektedir. Fonksiyon, çeşitli değişken setleri yardımıyla sayı üreten matematiksel yapılardır. Burada değişken olarak bir atomun kartezyen koordinat sisteminde sahip olduğu 3-boyutlu konumu kullanılabilir. Fonksiyonel ise değişkenler yardımıyla değil de fonksiyonlar yardımıyla sayı üretir. Yani dalga fonksiyonu ve elektron yoğunluğu tek başlarına birer fonksiyondurlar ancak enerji ifadesini bu fonksiyonlara bağlı olarak yazmak enerji ifadesini fonksiyonel yapar. Burada $\rho(\vec{r})$ bir fonksiyondur ancak $E[\rho(\vec{r})]$ yoğunluk fonksiyonuna bağlı olduğu için fonksiyoneldir ve braket gösterimi ile ifade edilirler.

Yukarıda da belirtildiği gibi asıl problem sistemin taban durum enerjisini ve ilgili fiziksel parametreleri bulmaktır. Bu konudaki ilk çalışmalar ise kuantum mekaniğinin olarak ortaya çıktığı yıllara rastlar. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi kuantum mekaniği temelli olduğu için, klasik Hartree-Fock yaklaşımı çevresinde temellenen bazı başlangıç teorilerinden yola çıkmak YFT'yi oluşturan adımları daha iyi anlamamıza yol açacaktır.

3.1. Schrödinger Denklemi

Kuantum mekanik yaklaşımın temelini zamandan bağımsız ve rölativistik olmayan Schrödinger dalga denklemini çözmek oluşturur.

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3.1)$$

Burada sistem N tane elektrona, M tane de çekirdeğe sahiptir. $\hat{H}$ ise sistemin Hamilton operatörüdür ve toplam enerji aşağıdaki şekliyle ifade edilir:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

Bu denklemde A ve B çekirdekleri, i ve j ise elektronları işaret eder. M_A , A ile indislenmiş çekirdeğin kütlesidir. Eşitlik 3.2'deki ilk iki terim sırasıyla elektronlar ve çekirdeklerin kinetik enerjilerini ifade eder. Sonraki 3 terim ise sırasıyla çekirdek ve elektronlar arasındaki çekici elektrostatik etkileşmeyi, itici elektron-elektron etkileşmesini ve itici çekirdek-çekirdek etkileşmesini belirtir. Buradaki ∇^2 ifadesi Laplacian (Laplasyen) operatörüdür ve Denklem-3' deki gibi ifade edilir;

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3.3)$$

Eş. 3.2' deki r_{ij} i ve j elektronları arasındaki uzaklığı; R_{AB} ise A ve B çekirdekleri arasındaki uzaklığı tanımlar. $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ ise i. durumun dalga fonksiyonudur ve açıkça görülebileceği gibi 3N tane uzaysal koordinata, N tane de spin koordinatına bağlıdır. Çekirdekler için ise 3M adet uzaysal koordinat mevcuttur. Sonuç olarak Ψ_i dalga fonksiyonu sistem hakkında bilinebilecek bütün bilgileri içermektedir.

Schrödinger denklemi olarak tanımlanan Eş. 3.2 daha da basitleştirilebilir. Bilindiği gibi çekirdek kütlesi elektronların kütlesinin yaklaşık olarak 2000 katıdır. Bunun sonucunda çekirdek elektronlara göre çok daha yavaş hareket eder. Bu durum elektronların sabitlenmiş bir alan içerisinde hareket ettikleri sonucunu doğurur. Bu yaklaşım oldukça ünlü “Born-Oppenheimer” yaklaşımıdır. Eğer çekirdeklerin hareket etmedikleri varsayılırsa kinetik enerjileri sıfır olur ve birbirleriyle etkileşmeleri ise neredeyse sabittir. Gerekli sadeleştirmeler yapıldıktan sonra Eş. 3.2' deki Hamiltonyen ise elektronik Hamiltonyen haline gelir;

$$\hat{H}_{elek} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.4)$$

Schrödinger dalga denkleminin $\hat{H}_{elek}$. operatörünün elektronik dalga fonksiyonuna Ψ_{elek} . etki ettirilerek elde edilen elektronik enerji E_{elek} elektron koordinatına bağlıdır. Nükleer koordinatlar (yani çekirdeklerin koordinatları) ise sadece parametre çerçevesinde eşitlik içerisinde yer alır ve açık bir şekilde elektronik dalga fonksiyonu içerisinde görülmez. Sabit olan itici çekirdek-çekirdek etkileşimi Eş. 3.5' deki gibi ifade edilir.

$$E_{Nük.} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.5)$$

Dalga fonksiyonu değişken olarak sadece elektron koordinatlarına bağlı olduğundan;

$$\hat{H}_{elek.} \Psi_{elek.} = E_{elek.} \Psi_{elek.} \quad (3.6)$$

Bunun sonucunda toplam enerji;

$$E_{Top} = E_{elek.} + E_{nük.} \quad (3.7)$$

Kuantum mekaniğinden de çok iyi bilindiği gibi dalga fonksiyonunun kendisinin fiziksel açıdan bir önemi yoktur. Fiziksel yorumu ancak dalga fonksiyonunun karesiyle ilişkilendirilebilir. N tane elektronun bulunduğu sistemin dalga fonksiyonunun karesi

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad (3.8)$$

Bu eşitlik, N tane elektronun sırasıyla $d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N$ hacim elemanları içerisinde bulunma olasılığını verir. Elektronlar birbirlerinden ayırtedilemeyen parçacıklar oldukları için her hangi iki elektronun birbiri arasında değişimi olasılık dağılımını değiştirmemelidir.

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2 \quad (3.9)$$

Yukarıda da belirtildiği gibi rastgele bir molekül için Schrödinger dalga denklemini çözmek için ilk olarak sistemin Hamilton işlemcisini belirlemek gerekir. 4 numaralı denklemi incelediğimizde bir moleküle dair elektron sayısı N ve dış potansiyel $V_{dış}$ bilgisine ulaştığımızı görürüz. Bu aşamadan sonra sisteme dair öz fonksiyonları Ψ_i ve Hamilton işlemcisinin öz değerlerine karşılık gelen E_i öz değerlerini bulmak zorundayız. Ψ_i dalga fonksiyonu bilindiğinde sisteme ait ilgilenilen bütün özellikleri elde edebiliyoruz. Fakat bu oldukça zor iştir.

Genel olarak bu gibi çözümleri yapmak için **Varyasyon Prensibi** kullanılır. Varyasyon prensibi, Herhangi bir deneme (Ψ_{deneme}) fonksiyonuna bağlı olarak elde edilen Hamilton

işlemcisinin beklenen değerinin taban durum enerjisinden daha yüksek bir enerji olacağını ifade eder.

$$\langle \Psi_{deneme} | \hat{H} | \Psi_{deneme} \rangle = E_{deneme} \geq E_0 \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (3.10)$$

Bu aşamada ilk kez fonksiyonel kavramıyla karşılaşmaktadır. Burada deneme enerjisi olan E_{deneme} , deneme dalga fonksiyonuna Ψ_{deneme} bağlı olarak değer alan bir fonksiyoneldir.

Varyasyon prensibine tekrar dönecek olursak, kabul edilebilir bütün N-elektron dalga fonksiyonları yoluyla $E[\Psi]$ fonksiyoneli minimize edebiliriz. Burada kabul edilebilir demek, deneme dalga fonksiyonlarının belirli koşulları taşıması gerekliliğinden kaynaklanmaktadır. Buradaki gereklilik dalga fonksiyonunun her noktada sürekli olması ve 2. dereceden integre edilebilir olmasıdır. Bu koşulları taşımayan dalga fonksiyonu normalize edilemez. Taban durum enerjisini elde etmek için aşağıdaki eşitlik kullanılabilir.

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (3.11)$$

Burada $\Psi \rightarrow N$, N-elektron dalga fonksiyonları için gerekli koşullara uyanların işleme katıldığını gösterir.

3.2. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree-fock yaklaşımı değiş-tokuş (exchange), öz etkileşim (self-interaction) ve elektron korelasyonu kavramlarını içerdiği için anlaşılması oldukça önemlidir. Çünkü bu kavramlar ile daha sonra YFT kapsamında karşılaşılabacaktır [97,98].

Yukarıda tartışıldığı üzere N-elektron dalga fonksiyonu için denklem-11' i tam olarak çözmek oldukça zordur. Pratikte çözümü olmayan bu yaklaşımı basite indirgemek için fiziksel olarak mantıklı bir yaklaşım gereklidir. Hartree-Fock şemasında bu basitleştirme N-tane tek elektron dalga fonksiyonlarının $\chi_i(\vec{x}_i)$ asimetrik çarpımları yardımıyla N-

elektron dalga fonksiyonunun oluşturulmasını içermektedir. Bu çarpım Slater Determinantı olarak bilinir ve Φ_{SD} ile gösterilir [97].

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.12)$$

$\chi_i(\vec{x}_i)$ tek elektron dalga fonksiyonları spin orbitalleri olarak bilinir. Spin orbitalleri uzaysal orbital $\phi_i(\vec{r})$ iki spin bileşeninin birisinden oluşur; $\alpha(s)$ ve $\beta(s)$.

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r}) \sigma(s) \quad (3.13)$$

Hartree-Fock spin orbitalleri ortonormaldir ve Slater determinantından elde edilen enerji minimumdur.

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} E[\Phi_{SD}] \quad (3.14)$$

Sonuç olarak Hartree-Fock enerjisi;

$$\begin{aligned} E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle &= \sum_i^N \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Hartree-Fock enerji ifadesi elektronların kinetik enerjisini ve çekirdek-elektron etkileşmelerini tanımlar. İkinci terim Coulomb, üçüncü terim ise Değişim (exchange) integrallerini tanımlamaktadır.

Eş. 3.15 bize açıkça göstermektedir ki, Hartree-Fock enerjisi spin orbitallerinin bir fonksiyoneliidir. Orbitallerin ortonormal olma koşulu altında varyasyon teoremi yukarıda

enerji ifadesine uygulandığında taban durum orbitalleri elde edilir. Sonuç olarak Hartree-Fock denklemlerine ulaşılır [97,98].

$$\hat{f}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (3.16)$$

Bu denklemde ε_i değerleri $\hat{f}$ operatörlerinin öz değerleri olan Lagrange çarpanlarıdır. ε_i orbital enerjilerine karşılık gelir. Fock operatörü ise etkin tek-elektron operatörüdür [8];

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (3.17)$$

İlk iki terim sırasıyla elektronların kinetik enerjisine ve çekirdek-elektron etkileşmelerine karşılık gelmektedir. $V_{HF}(i)$ ise Hartree-Fock potansiyelidir. Hartree-Fock potansiyeli i ' nci elektron üzerine geriye kalan $N-1$ elektronun oluşturduğu ortalama itici potansiyeldir. Son olarak V_{HF} potansiyeli iki terimden oluşmaktadır ve açık hali aşağıda verilmiştir.

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N \left(\hat{j}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1) \right) \quad (3.16)$$

Buna göre Hartree-Fock potansiyeli Coulomb ve değiş-tokuş (Exchange) enerjilerinin katkısına sahiptir.

Coulomb operatörü $\vec{x}_1$ konumundaki elektronun χ_j spin orbitaline sahip bir diğer elektron tarafından oluşturulan ortalama yük dağılımının oluşturduğu potansiyel alanını ifade eder. Değiş-tokuş operatörünün klasik bir açıklaması yoktur. Ancak spin orbitaline etkideğinde iki spin orbitalinin değerlerinde değişime sebep olur. Yani $\vec{x}_1$ konumundaki spin orbitali değeriyle $\vec{x}_2$ konumundaki spin orbitali değişime uğrar. Ayrıca şunu vurgulamak oldukça önemlidir ki, değişim teriminin varlığı dalga fonksiyonlarının Slater determinantının antisimetrik doğasıyla uyumludur ve yüklü/yüksüz ayırt edilmeksizin bütün fermiyonlara uygulanır [95].

3.3. Elektron Korelasyonu

Slater determinantının çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonlarını elde etmek için iyi bir yaklaşıklık olduğunu biliyoruz. Ancak elde edilen bu dalga fonksiyonu asla gerçek bir

dalga fonksiyonu değildir. Hartree-Fock enerji ifade ile elde edilen enerji taban durum enerjisinden daima büyüktür. Yani daha az negatiftir. Bu enerji farkı Löwdin tarafından korelasyon enerjisi olarak tanımlanmıştır (Eş. 3.17).

$$E_C^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (3.17)$$

Korelasyon, HF şeması yoluyla sistemde oluşan hatanın ölçüsüdür. Elektron korelasyonu, HF potansiyeli içerisinde tanımlanmayan anlık elektron-elektron itmesinden kaynaklanır. Hartree-Fock şeması içerisinde elektronlar birbirlerine çok yaklaşırlar çünkü elektrostatik etkileşme sadece ortalama şeklinde davranır. Sonuç olarak, elektron-elektron etkileşmesi HF enerjisinin taban durum enerjisinden daha yüksek olmasına sebep olur.

3.4. Temel Değişken Olarak Elektron Yoğunluğu

Dalga fonksiyonunun karmaşık doğasından daha önce bahsedilmişti. Kuantum mekaniğinin temeli olarak kabul edilen Ψ dalga fonksiyonu sistem ile ilgili tüm bilgiyi içermektedir. N toplam elektron sayısı olmak üzere $4N$ tane değişkene sahip olması, öncelikli hedefimiz olan taban durum enerjisini elde etme işini oldukça zorlaştırmaktadır. Yukarıda da uzunca anlatılan sebeplerden ötürü dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ temel değişken olarak ele alınabilir. Elektron yoğunluğu sadece 3 uzaysal değişkene bağlıdır ve bu yüzden fiziksel uzayda bir nesne olarak düşünülebilir. Elektron yoğunluğu deneysel gözlemler ile elde edilebilirdir. Daha önce de belirtilen özelliklerinden dolayı elektron yoğunluğu sisteme özgü Hamilton işlemcisini oluşturmak için gereken bütün bileşenleri sağlamaktadır ve moleküler özelliklerin belirlenmesinde oldukça yeterlidir.

Elektron yoğunluğunun dalga fonksiyonu yerine kullanılması fikri kuantum mekaniğinin ilk dönemlerine, Thomas ve Fermi' nin 1927 yılında yaptıkları öncü çalışmalara kadar uzanır [100,101]. Thomas-Fermi (TF) yaklaşımının temelinde yalnızca elektronların kinetik enerjileri kuantum istatistik model çerçevesinde ele alınırken, χ -e ve e-e etkileşimleri klasik çerçevede ele alınır. TF yaklaşımında elektron yoğunluğu düzgün olarak kabul edilir.

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.18)$$

Eğer klasik olarak ele alınan ϕ -e ve e-e etkileşimleri de elektron yoğunluğuna bağlı olarak yazılırsa, oldukça ünlü TF toplam enerji ifadesi elde edilir:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.19)$$

Bu denklemin en önemli tarafı atomların taban durum enerjilerinin doğru bir şekilde vermesi değil, tamamen elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilmesidir. Yani ilk kez enerji, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak gerçek bir şekilde ifade edilmiştir. Ancak bu enerji içeriğindeki kinetik enerji terimi oldukça genel bir yaklaşımın ürünüdür ve değiş-tokuş ve korelasyon (Exchange and Correlation, XC) etkileri ihmal edilmiştir. Bu aşamadan sonra yapılacak şey elektron yoğunluğu doğru bir şekilde tespit etmek ve Hamilton işlemcisi için doğru değiş-tokuş-korelasyon terimini belirlemektir.

3.5. Hohenberg ve Kohn Teoremi

Elektron yoğunluğu sistemin Hamilton operatörünü ve sistemin bütün özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önemli rol oynayan bir değişkendir. Birinci teoremin ispatı Thomas ve Fermi' nin yerel yoğunluk yaklaşımının neredeyse 40 yıl ardından yapılmış oldukça basit bir yaklaşımdır. İlk teorem basitçe şunu söyler: *“Bir $V_{dış}(\vec{r})$ potansiyeli elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ’ nin bir fonksiyoneli. Bu yüzden toplam enerji de elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli”*. Bu bilgi ışığında sistemin toplam enerjisi ve dış potansiyel elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebilmelidir [93].

İlk olarak irdelenmesi gereken durum, birden fazla dış potansiyelin aynı taban durum elektron yoğunluğunu üretilip üretmediğidir. Yapılan matematiksel hesaplamalar birden fazla dış potansiyelin aynı taban durum elektron yoğunluğu, buradan hareketle de taban durum enerjisini veremeyeceği yönünde bir sonuç üretmektedir. Taban durum enerjisi, taban durum elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olduğu için enerji ifadesini bileşenlerine ayırmak mümkündür.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (3.20)$$

Çekirdek elektron etkileşmesinden dolayı oluşan potansiyel enerji ifadesini

$$E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edecek olursak, taban durum enerjisi taban durum elektron yoğunluğuna bağlı olarak iki kısımdan oluşacak şekilde ifade edilebilir.

$$E_0[\rho_0] = \left\{ \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right\} + \left\{ T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \right\} \quad (3.22)$$

Eş. 3.22’de ilk terim sisteme bağlı, ikinci ve üçüncü terimler ise sistemden bağımsız olan evrensel terimler olarak göze çarpmaktadır. İkinci ve üçüncü terime Hohenberg-Kohn fonksiyoneli denilirse,

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (3.23)$$

halini almaktadır. Bu terim elektron yoğunluğuna bağlı olarak dalga fonksiyonunu da işin içine katarak elektron-elektron etkileşimlerini ve kinetik enerji operatörünün toplamı şeklinde ifade edilebilirse,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (3.24)$$

halini almaktadır.

Eş. 3.24, Hohenberg-Kohn fonksiyoneli ve bu fonksiyonel tamamen bilindiğinde atomik ve moleküler yapıların taban durum geometrileri ve enerjileri tam olarak bilinebilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli Eş. 3.24’ün evrensel kısmını ifade ettiğinden, hidrojen atomu gibi basit yapılardan devasa DNA moleküllerine kadar bütün sistemlere uygulanabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşme terimlerinden oluşmaktadır ve bu kısım tamamen bilinmezdir. Ancak, şu hiçbir zaman unutulmamalıdır ki taban durum yoğunluğu sisteme özgü Hamilton operatörünü belirlemektedir ve bu da sistemin taban ve uyarılmış durumlarını karakterize etmektedir. Yani sistemin bütün özellikleri taban durum elektron yoğunluğuna bağlıdır.

3.6. Kohn-Sham Yaklaşımı

Kohn ve Sham, 1965 yılında yayınladıkları makalelerinde bilinmeyen evrensel fonksiyonele yakın olan bir fonksiyonelin nasıl elde edileceğini ifade etmektedirler[102]. Kohn ve Sham, tek elektron fonksiyonlarının oluşturdukları orbital setleriyle etkileşme halinde olmayan referans sistemin nasıl inşa edildiğini ele almışlardır.

Hohenberg-Kohn teoremine tekrar bakalım. Atomik veya moleküler bir sistemin taban durum enerjisinin

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (\int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0]) \quad (3.25)$$

şeklinde ifade edildiğini göstermişlerdir. Burada $F[\rho]$ kinetik enerjiyi oluşturan bileşenleri ifade etmektedir. Daha açık bir şekilde yazmak gerekirse;

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (3.26)$$

Yukarıdaki terimler klasik coulomb etkileşmesini oluşturan öz-etkileşme düzeltmesi, değiş-tokuş ve korelasyon içeren terimlerdir. Burada sadece $J[\rho]$ (değişim) terimi bilinirken, diğer terimler bilinmemektedir.

Daha önce değinilen Thomas-Fermi modeline bakacak olursak kinetik enerji, çekirdeklerden ötürü oluşan potansiyel enerji ve klasik coulomb itme enerji terimlerinin tanımlandığını görürüz. Buna ek olarak Thomas-Fermi-Dirac modelinin Thomas-Fermi modeline ek olarak değişim (exchange) katkısını elektron yoğunluğunun açık bir fonksiyoneli olarak ifade ettiğini görürüz. Ancak Thomas-Fermi modelinden başlayarak elde edilen bütün versiyonlar da dahil moleküllerin kendisini oluşturan atomların enerjilerine göre kararlı halde kalamadıklarını görürüz. Bunun sebebi kinetik enerjinin tanımlandığı integralin elektron yoğunluğuna bağlanma biçimidir. Kohn ve Sham' ın yoğunluk fonksiyoneli teorisine kattığı temel değer de işte tam olarak budur. Yani kinetik enerjinin tanımlanmasına yeni bir bakış açısı getirmişlerdir.

Kohn ve Sham' ın YFT' ye kattığı yenilikleri anlamadan önce bazı geri dönüşler yapmamız gerekmektedir. Hartree-Fock yaklaşımına tekrar dönecek olursak birbiriyle etkileşmeyen N-tane spin orbitalinden oluşan sistemi tanımlayan dalga fonksiyonunun

Slater determinanı vasıtasıyla elde edildiğini biliyoruz. Burada bahsedilen elektronları yüksüz fermiyonlar olarak düşünebiliriz. Böylelikle aralarında herhangi bir coulomb etkileşmesi gerçekleşmez.

Sonraki adım ise oldukça önemlidir. Eğer etkileşmeyen bir referans sistem için bir $V_s(\vec{r})$ lokalize ve etkin hamiltonyen oluşturmak istersek,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (3.27)$$

Bu hamiltonyen herhangi bir elektron-elektron etkileşme terimine sahip olmadığı için sistem etkileşmeyen bir sistemdir. Eş.3-12' de görülen Slater determinantında bazı değişiklikler yapıldığında

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.28)$$

spin orbitallerinin

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.29)$$

gibi gösterildiği durumda tek-elektron Kohn-Sham orbitalleri ise

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad (3.30)$$

şeklinde ifade edilir.

3.7. Kohn-Sham Denklemleri

Bu noktada problemimiz kinetik enerjiyi daha iyi ifade etmektir. Kohn ve Sham' ın önerdiği kinetik enerji ifadesi

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (3.31)$$

Yukarıdaki denklemde görülen kinetik enerji ifade etkileşmeyen sistemler içindir ve etkileşen sistemler için gerçek kinetik enerji değildir. Daha sonra $F[\rho]$ fonksiyoneli aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.32)$$

Burada E_{XC} değiş tokuş-korelasyon enerjisidir. Bu fonksiyonel daha detaylı olarak ifade edilirse;

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] - E_{ncl}[\rho] \quad (3.33)$$

şeklini almaktadır. Burada $T_C[\rho]$ terimi klasik olmayan elektrostatik etkileşimleri de içeren kinetik enerji terimidir. $E_{XC}[\rho]$ terimi ise tam olarak bilmediğimiz bütün etkileşmeleri içermektedir. $E_{XC}[\rho]$ enerjisi sadece öz-etkileşim tanımının klasik olmayan etkileri ve değiş-tokuş korelasyon gibi sistemin potansiyel enerji kesimine ait olan parametrelerin yanında kinetik enerjinin klasik olmayan katkılarını da içerir.

Şimdiye atomik veya moleküler bir sistemin taban durum enerjisinin doğru bir şekilde bulunmasıyla ilgili elektron yoğunluğuna göre bazı tanımlamaları yapıldı. Bu tanımlamaları daha ayrıntılı olarak ifade etmek için, taban durum enerjisinin elektron yoğunluğuna bağlı ifadesini yazılırsa;

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{ncl}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (3.34)$$

Şimdi şu soru sorularak ilerleme sağlanabilir: $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ kısıtlaması altında yukarıdaki enerji ifadesini minimize eden $\{\varphi_i\}$ orbitalleri hangi koşulu sağlamalıdır? Son haldeki denklemler aşağıda görülmektedir.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.35)$$

Eğer bu denklemi etkileşmeyen sistemlerdeki tek-parçacık denklemleriyle karşılaştırıldığında;

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (3.36)$$

Eş. 3-32' de görülebilen Kohn ve Sham orbitallerine benzediğini görülmektedir. Eş. 3-32, Eş. 3-36 içerisinde kullanılarak çözüldüğünde ilk olarak Kohn-Sham orbitallerini ve daha sonra taban durum elektron yoğunluğu ile taban durum enerjisi bulunabilir.

Son olarak değişim-korelasyon enerjisinden kaynaklanan potansiyelden (V_{XC}) bahsetmek gereklidir. Enerji ifadesini tam olarak bilemediğimiz için potansiyelin açık formülasyonu hakkında da bir şey söylememiz mümkün değildir. Bu yüzden, V_{XC} basitçe E_{XC} ' nin elektron yoğunluğuna göre türevi olarak tanımlanır.

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (3.37)$$

Şu iyi bilinmelidir ki, V_{XC} ve E_{XC} fonksiyonelleri tam olarak bilinmediği için Kohn-Sham orbitalleri ve taban durum enerji yoğunluğu ile enerji ifadesi tam olarak bilinemez.

3.8. Değiş Tokuş-Korelasyon Fonksiyonelleri

Bundan önce Kohn-Sham teorisi temelinde Hamiltonyen' in bilinmeyen kısmı, yani E_{XC} fonksiyoneli üzerine tartışma yapılmış, fakat formülasyonuna dair bir ipucu verilmemişti. Bilindiği gibi Kohn-Sham metodu yalnızca elektron yoğunluğuna bağlı kuantum teorisi üzerine eğilmemiş, değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneline dair genel bir

yorum yapmıştı. Bu sebepten ötürü Kohn-Sham teorisinin geçerliliği değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli üzerine daha fazla düşünülmeden test edilemez.

YFT' nin yeterliliği değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin başarısında gizlidir. Hartree-Fock methodunda korelasyon enerjisi göz önüne alınmamış, elektron değiş-tokuş terimi farklı elektronların dalga fonksiyonlarının karıştırılması vasıtasıyla elde edilmişti. Değiş tokuş-korelasyon enerjisini tanımlamak amacıyla geçmişten günümüze bir çok yaklaşım geliştirilmiştir. Bu tez kapsamında bu yaklaşımlardan yalnızca sık karşılaşılanlar verilecektir.

3.8.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY-LDA)

Bu yaklaşımın temelinde oldukça düzgün olduğu varsayılan elektron gazı yatmaktadır. Bu tür sistemlerde elektronlar pozitif yüklü çekirdekler etrafında hareket etmektedirler ve bu durumda sistemin nötrdür. Elektron yoğunluğunun sistemin ($N/V = \rho$) her yerinde sabit olduğu varsayılır. Fiziksel olarak bu durum ideal bir metal kristalini sembolize eder. Bu yaklaşım sodyum (Na) gibi metaller için iyi bir model teşkil etse de, elektron yoğunluklarının oldukça hızlı bir şekilde değiştirdiği atomik veya moleküler sistemleri iyi bir şekilde tanımlayamaz. Yerel yoğunluk yaklaşımının YFT için önemi, değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelinin tam olarak veya yüksek hassasiyette biliniyor olmasından ötürü iyi bir model oluşturmasında yatmaktadır.

Elektron gazı için değiş tokuş-korelasyon enerjisini yazacak olursak;

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.38)$$

denklemini elde ederiz. Burada ε_{XC} terimi elektron gazı içerisindeki her bir elektron için değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli olarak tanımlanır [103].

3.8.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY-GGA)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımının (YYY) birçok kimya uygulaması için yetersiz sonuçlar verdiğinin fark edilmesinden sonra elektron yoğunluklarının daha iyi tanımlanması için

farklı yaklaşımların ele alınması gerekliliği ortaya çıktı. Bu yolda atılan en önemli adımlardan birisi sistemin değiş tokuş- korelasyon enerjisinin tanımlanmasında elektron yoğunluğunun gradyeninin ($\nabla\rho(\vec{r})$) hesaba katılmasıdır. Örnek vermek gerekirse, YYY' nı Taylor seri açılımının ilk terimi olarak düşünürsek, GGY ikinci terimin hesaba katılarak hesapsal hassasiyetin artırılması anlamına gelir. Elektron yoğunluğunun gradyenini içerecek şekilde değiş tokuş-korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.39)$$

şeklinde tanımlanabilir. Sonuç olarak fonksiyonelin değeri herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğuna ve onun gradyenine bağlıdır. Çok sayıda GGY mevcuttur. Bunlardan en önemlileri Perdew-Wang (PW91) [104] ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [105] fonksiyonelleridir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda yüzey-molekül etkileşmelerini tanımlamadaki başarısından dolayı PW-91 fonksiyoneli seçilmiştir.

3.8.3. Psüdotansiyel yaklaşımı

Bilindiği gibi atomlarda bulunan elektronlar çekirdeğe yakın ve uzak olarak ikiye ayrılırlar. Bunlardan çekirdeğe yakın olanlar, yani kor elektronları çekirdeğe oldukça güçlü bağlıdırlar. Uzak olanlar ise valans elektronları olarak adlandırılırlar ve çekirdeğe kor elektronlarına göre daha zayıf bağlanırlar. Valans elektronlarının dalga fonksiyonları, kor elektron dalga fonksiyonlarına ortogonaldır yani diktir. Bütün elektronlarının davranışlarının göz önüne alındığı YFT hesaplamalarında kor ve valans elektronları eşit muamele görür. Psüdotansiyel yaklaşımında ise kor elektronları hareketsiz kabul edilir. Yani molekül veya atomların bağlanmaları ya da oluşturdıkları sistemin özellikleri üzerine herhangi bir etkide bulunmadığı varsayılır. Bu nedenden ötürü psüdotansiyeller, kor elektronlarını ve onların çok güçlü coulomb potansiyellerini sahte dalga fonksiyonları ile değiştirir.

Şimdiye dek en etkin psüdotansiyel Vanderbilt tarafından önerilmiştir. Kor elektronlarını tanımlayan sahte dalga fonksiyonu mümkün olduğunca yumuşatılmış, bu da hesaplamalar için gereken kesilim enerjisi değerini mümkün olduğunca düşürmüştür. Ultra-yumuşak psüdotansiyeller oldukça hızlı ve doğru sonuçlar vermektedirler [106]. Hesaplamalarda kor ve valans elektronların birlikte hesaba katıldığı durumlar vardır. Bu

tür potansiyellere norm-korunumlu psüdotansiyeller denir [107]. Norm-korunumlu potansiyeller daha yüksek kesilim enerjisi ve hesaplama zamanı gerektirir.

3.9. Reaksiyon Geçiş Durumlarının Araştırılması

Geçiş durumları kimyasal reaksiyonları anlamada ve dizayn etmede oldukça önemlidir. Ancak oldukça önemli olmalarına rağmen hesaplamalı yöntemlerle belirlenmeleri ve belirlenen durumların doğruluğu teorik olarak oldukça zordur. Geçmişten günümüze değin geçiş durum yapısını ya da birinci dereceden semer noktasını belirlemek sunulan en basit yaklaşım potansiyel enerji yüzeyini örnekleyerek minimum enerjili reaksiyon yolunu oluşturma fikrine dayanır [108]. Önerilen birçok geçiş durum tespiti için kullanılan algoritmaların [109-111] yanında Dürtülmüş Bant Metodu oldukça başarılı sonuçlar vermektedir [112].

3.9.1. LSG/KSG yöntemi

Geçiş durum elde etmede önerilebilecek alternatif bir yöntem ise Halgren ve Lipscomb tarafından önerilen Lineer (LSG) ve Kuadratik (KSG) Senkronize Geçiş metodudur [113]. LSG metodunda girdiler ve ürünler arasında doğrusal olarak birleştirilmiş durumlar arasında tekil nokta enerji hesaplamaları yapılır. En yüksek enerjiye sahip konfigürasyon, geçiş durumu elde etme yolundaki ilk tahmindir. Daha sonra Konjuge Gradyen (KG) isimli bir çeşit geometrik optimizasyon metodu yardımıyla elde edilmiş olan geçiş durumu yapısının enerjisi belirli koşullar altında minimize edilir [114,115]. Elde edilen bu geometri daha sonra QSG metodu hesaplamaları için ara durum olarak kullanılır. LSG metodunda girdi ve ürün molekülleri ara durum üretmek amacıyla oluşturulmuş yapılardan oluşur. Bu yapıları üretmek için her bir atom çifti arasındaki uzaklık bir fonksiyona (Eş. 3.42) bağlı olarak üretilir.

$$r_{ab}^i(f) = (1 - f)r_{ab}^R - fr_{ab}^P \quad (3.40)$$

Burada r_{ab}^R ve r_{ab}^P sırasıyla reaksiyon girdileri ve ürünlerinde bulunan a ve b atomları arasındaki mesafelerdir. Bu değerler kullanılarak i. geçiş yolundaki a ve b atomları arasındaki mesafeler elde edilir. Ayrıca f değişkeni ise ekleme (interpolasyon) parametresi olup 0 ile 1 arasında bir değer alır. Hesaplamalar esnasında birçok farklı f değeri

kullanılabilir. Bu, girdi ve ürünlerin molekül geometrilerine, yani önerilen yapıların oldukça bağlıdır. Eş. 3.42 yardımıyla geometriler elde edildikten sonra Eş. 3.43 yardımıyla elde edilen geometriler iyileştirilir. Bu, S fonksiyonunun minimizasyonu vasıtasıyla gerçekleştirilir.

$$S(f) = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{(r_{ab} - r_{ab}^i(f))^2}{(r_{ab}^i(f))^4} + 10^{-6} \sum_{\xi=x,y,z} \sum_a (\xi_a - \xi_a^i(f))^2 \quad (3.41)$$

Burada ξ_a^i a atomunun uyarılmış durumda kartezyen koordinatlara göre konumunu, ξ_a ise gerçek konumunu ifade eder. 1. Terimdeki r^4 terimi moleküldeki bağlı atomların birbirlerine göre mesafelerini, ikinci terim ise dönme ve dönüşüm davranışlarının etkisini azaltmak için mevcuttur. Şunu vurgulamak oldukça önemlidir ki, şu an kadar yapılan hesaplamaların tümü geometrik özellik taşımakta olup herhangi bir enerji hesabını içermemektedir. Enerji hesabı, LSG maksimum değeri elde edildikten sonra yapılır. Ayrıca LSG maksimum değer birçok yerel maksimum bulunarak tahmin edilir. Yani girdiler ve ürünler arasında ilk olarak bir adet LSG maksimumu elde edilir. Daha sonra bu örneklemeler artırılır. Her seferinde LSG maksimumlarının enerjileri ölçülerek nihai bir maksimumda karar kılınır.

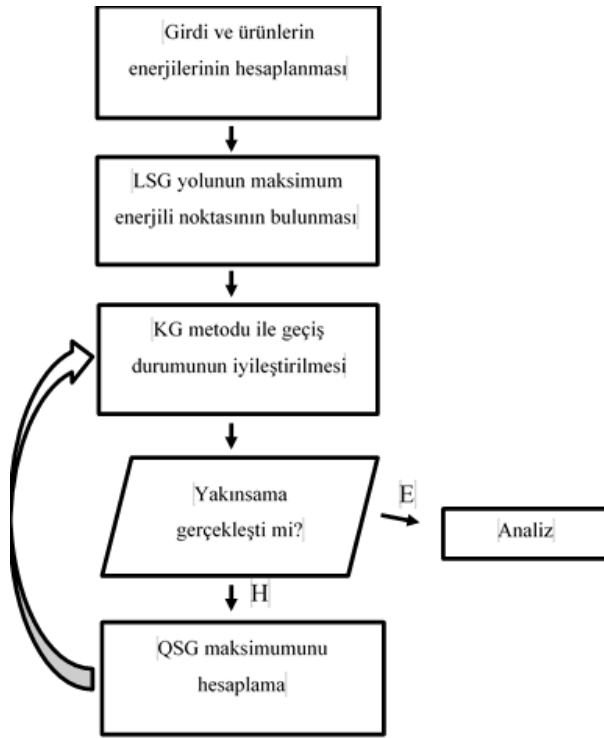
LSG maksimumu elde edildikten sonra KR adlı teknik yardımıyla elde edilen geçiş durum geometrisi ve enerjisi iyileştirilir. KR metodu fonksiyonları minimize etmek için kullanılır. Her optimizasyon döngüsünden sonra gradyen bilgisini oldukça etkin bir şekilde kullanan bu metot geleneksel dik iniş metodundan daha etkindir. Metodun geçiş durumuna etkinlikle yakınsayabilmesi için LSG eğrisinin kuadratik yani ikinci dereceden bir denklemle mükemmel bir biçimde tanımlanmış bir davranış sergilemesi gerekmektedir. Eğer geçiş durumu elde edilemezse QSG algoritması yardımıyla potansiyel enerji yüzeyi üzerinde tarama yapılır. Bu tez kapsamında yapılan geçiş durum hesaplamaları periyodik sistemleri içerdiği için S fonksiyonunun modifiye edilmesi gerekmektedir. Çünkü Eş. 3.41 periyodik bir sistemde sonsuz sayıda atomlar arası mesafe elde edecektir. İhtiyaca cevap verebilmesi için S fonksiyonu Eş. 3.42' deki gibi modifiye edilir.

$$S(f) = \frac{1}{2} \sum_{a,b,R} \left(r_{ab+R} - r_{ab+R}^i(f) \right)^2 w(r_{ab+R}^i(f)) + 10^{-6} \sum_a (\xi_a - \xi_a^i(f))^2 \quad (3.42)$$

Eş. 44'ten görüldüğü gibi denklemin içerisine R vektörü girmiştir. Bunun sebebi LSG/KSG metodunun periyodik sistemler için uygulanabilir olmasıdır. O halde KSG hesaplamaları belirli bir kesilim uzaklığı sınır olarak alınmalıdır. Kesilim uzaklığına bağlı olarak ağırlık fonksiyonu w belirli bir değer alır (Eş. 3.43);

$$w(r_{ab+R}^i(f)) = \frac{1}{((r_{ab+R}^i(f))^4) - \frac{1}{r_{kes}^4}} ; r_{ab+R}^i(f) < r_{kes} ; a \neq b, R \neq 0 \quad (3.43)$$

Buradan da anlaşılacağı üzere w fonksiyonunun sonlu değeri S fonksiyonunun periyodik sistemler için kullanılabileceğini ifade eder.



Şekil 3.1 LSG/KSG algoritması [113].

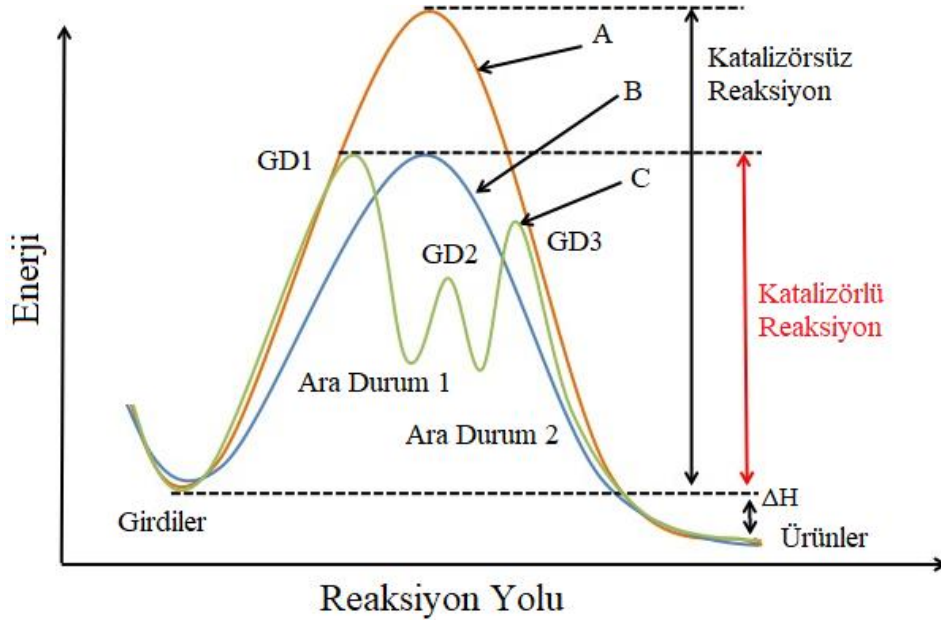
4. KATALİZÖRLER

4.1. Katalizörlerin Genel Prensipleri

Katalizörler, kimyasal reaksiyonları hızlandıran ve reaksiyon sonunda herhangi fiziksel veya kimyasal değişime uğramamış halde kalabilen maddelerdir. İdeal bir katalitik reaksiyonda katalitik döngü tamamlandığında katalizörler reaksiyonun başladığı andaki durumlarında kalırlar. Reaksiyonlarda kullanılan katalizör miktarı reaksiyon girdilerine göre oldukça az miktardadır [116].

İdeal katalizörlerin sahip olmaları gereken bazı özellikler vardır. Bunlardan ilki “seçiciliktir”. İyi bir katalizör katalitik döngü sonucunda istenilen ürünlerin elde edilmesini sağlamalıdır. İkinci en önemli özellik ise reaksiyonu hızlandırmasıdır. Katalizörler reaksiyonun aktivasyon bariyerini düşürerek hızlanmasını sağlarlar. Ancak katalitik döngü sonucunda istenilen ürünlerin elde edilebilmesi yüksek katalitik aktiviteden genellikle daha önemlidir. Gereğinden fazla yüksek katalitik aktivite istenen ürünlerin yanı sıra istenmeyen ürünlerin oluşumuna sebep olabilir ve ürünler bütünsel olarak düşünüldüğünde arzu edilen moleküller kütlece düşük miktarda bulunabilirler. Ayrıca katalizörler uzun reaksiyon süreleri boyunca kararlı kalmalıdırlar. Reaksiyon sonucunda ise basit kimyasal uygulamalar ile aktivitesi azalmış katalizör aktifleştirilebilmelidir. Son olarak, reaksiyon girdi, ara ürün ve ürün moleküllerinin katalitik malzemenin aktif bölgeleri ile erişimi iyi olmalıdır. Bu durum yüksek katalitik aktivite için oldukça önemlidir [117].

Katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon süreçlerinin enerji diyagramı Şekil 4.1’de görülmektedir. Bu şekil, katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonun enerji davranışlarının farklılıklar gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.1’e bakıldığında girdiler ve ürünler arasında bir enerji farkı reaksiyonun kendiliğinden veya dışarıdan enerji olarak gerçekleştiğini söyler. Ayrıca gaz fazında gerçekleşen bir reaksiyon, B’ de görüldüğü gibi gaz fazıyla aynı yol üzerinden gerçekleşebileceği gibi C’ de görüldüğü gibi farklı ara durumların gözlemlendiği alternatif bir yol üzerinden de gerçekleşebilmektedir. Ara durumlar arasında yer alan geçiş durumları GD ile gösterilmiştir.



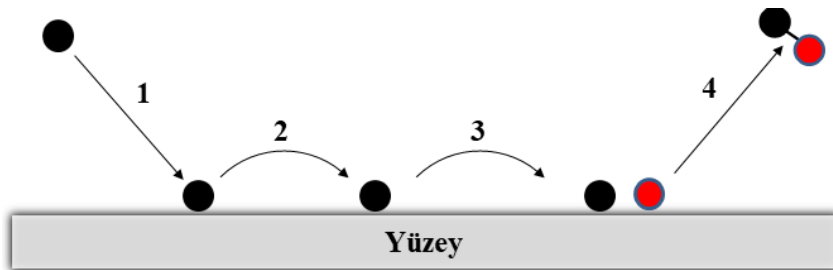
Şekil 4.1. Kimyasal reaksiyonlarda katalizör etkisi.

Buna göre ΔH niceliği, yani entalpi teriminin değişimi, reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan enerji kazanması gerekliliğini veya reaksiyon sonunda reaksiyon ortamına enerji verdiğini vurgular. Eğer $\Delta H > 0$ ise reaksiyon endotermiktir yani gerçekleşmesi için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyacağı anlamına gelir. Buna karşılık $\Delta H < 0$ ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir ve ürünler elde edildiğinde dışarıya bir miktar enerji salınır.

Sistem, en az aktivasyon bariyerinin enerjisine sahip olduğunda ilgili molekül veya moleküllerdeki bir takım bağlar zayıflamaya ve ara ürün molekülleri oluşmaya başlar. Girdi moleküllerinin parçalamasının ve ara ürün/ürün moleküllerinin oluşması aynı geometrik noktada gerçekleşir. Şekil 4.1’ de görülen katalizörsüz reaksiyona baktığımızda reaksiyonun katalizör kullanılan duruma göre daha yüksek bir enerji engelini aşması gerektiği sonucuna varılmaktadır. Bu enerji engeli aktivasyon enerjisi (E_a) olarak bilinmektedir. Görüldüğü gibi reaksiyon girdileri sadece bir enerji engelini aştıktan sonra ürünlerin oluşumu gerçekleşir. Katalizörlü reaksiyon enerji davranışına baktığımızda girdilerin ürünlere dönüşmesi için katalizörsüz ortama göre daha küçük ancak 3 adet bariyeri (GD1, GD2 ve GD3) aşması gerektiği görülmektedir. Yani reaksiyon katalizörün mevcut olduğu yoldan daha kolay ilerler. Bu durum farklı reaksiyonlar ve bu reaksiyonlarda kullanılan katalizörler için değişkenlik gösterebilir. Bu, katalizörlerin reaksiyonun gelişimini farklı reaksiyon yolları üzerinden gerçekleştirebildiği sonucunu doğurur. Katalizörlü reaksiyonun gelişimi sırasında farklı geçiş durumları arasındaki

minimumlar da “reaksiyonun ara durumları” olarak adlandırılırlar. Ara durumlar reaksiyon süreci içerisinde oluşan kısa ömürlü atomik veya moleküler yapılardır ve kolaylıkla bir diğer ara duruma bozulabilir.

Reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin, reaksiyon girdileri ile gösterdikleri fiziksel faz farklılığı bizi “Homojen” ve “Heterojen” katalizörler kavramına götürmektedir. Homojen katalizörler, reaksiyonun girdi ve ürün moleküllerinin katalizör ile aynı fazda olduğu durumdur. Heterojen katalizörler ise, katalizörlerin çözeltinin geri kalanı ile farklı fiziksel fazlara sahip olması durumudur. Genel olarak heterojen katalizleme olayında katalizörler katı, reaksiyon girdileri ise sıvı veya gaz fazdadırlar. Heterojen katalizörler günümüzde endüstriyel uygulamalarda sıklıkla karşımıza çıkmaktadırlar. Günümüzde kimya endüstrisinde gerçekleşen çoğu işlem heterojen katalizörlerin sayesinde gerçekleşmektedir. Fiziksel faz farkının en büyük avantajları işlem sonucunda ürünlerin ve katalizörün ortamda kolaylıkla ayrılabilmeleri, düşük maliyetleri, kararlılıklarıdır. Heterojen katalizörlerin mevcut olduğu reaksiyonlarda, girdi moleküllerinden en az birisi veya birkaçı katalitik yüzey üzerine tutunurlar, yani adsorbsiyon (1) gerçekleşir (Şekil 5.2). Yüzey üzerinde gerçekleşen mümkün olaylardan birisi de difüzyondur. Yüzeye tutunan atom ya da moleküller yüzeyin potansiyel etkisi altında sıcaklık veya basınç gibi diğer etkenler sebebiyle yüzey üzerinde yer değiştirebilirler(2). Ardından diğer atom ya da moleküller ile kimyasal bağ yaparak yüzeyden salınırlar(3-4) (Şekil 4.1). Bu işlemin sırası reaksiyonların türüne, katalitik yüzeyler ile nasıl etkileştiklerine bağlı olarak değişebilir [118, 119].



Şekil 4.2. Yüzeyler üzerinde sıklıkla görülen fiziksel olaylar. 1- Yüzeye tutunma (adsorbsiyon), 2-Difüzyon, 3-Bağlanma ve 4- Yüzeyden salınma (desorbsiyon).

4.2. İç Enerji Değişimleri ve Aktivite Tayin Metodu

Bu etkiyi açıklamadan önce Gibbs Serbest Enerjisi kavramına değinilmesi gerekmektedir. Gibbs serbest enerjisi klasik mekanikte potansiyel enerji kavramına karşılık gelir. Bilindiği gibi potansiyel enerji sistemin iş yapabilme kabiliyetini gösterir. Buna karşılık Gibbs serbest enerjisi genişlemesiz iş yapmak için kapalı sistemin potansiyelini ifade eder. Klasik sistemlerdeki maksimum işin sürtünmesiz sistemlerde yapılabilmesine karşılık, kimyasal sistemlerde maksimum iş Gibbs serbest enerjisi göz önüne alındığında tersinir sistemlerde mümkündür. Kimyasal sistemler Gibbs serbest enerjisinin en küçük değerinde dengede iken, klasik sistemlerin kararlı olmaları potansiyel enerjilerinin minimum olmasını gerektirmektedir [120]. Gibbs serbest enerjisi temel olarak Eş. 4.1'deki gibi gösterilebilir;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

Burada H entalpi, T sıcaklık ve S entropidir. YFT hesaplamalarının T=0 K sıcaklığında gerçekleştiğini göz önüne alırsak, Gibbs serbest enerjisinin Entalpi niceliğine yaklaştırılabileceği açıkça görülmektedir. Entalpi ise Eş. 4.2 ile verilmektedir;

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V \quad (4.2)$$

Burada U sistemin iç enerjisi, p basınç ve V sistemin hacmidir. YFT temelli hesaplamalarda birim hacim içerisindeki parçacık sayısı ve sistemin boyutları değişmediği için Entalpi niceliğindeki değişim belirtilen yaklaşıtlmalar altında iç enerjideki değişime karşılık gelmektedir.

$$\Delta H = \Delta U \quad (4.3)$$

Peki, iç enerjideki değişimler bize aktivite noktasında ne söyler? Yukarıda belirtildiği gibi katalizörler reaksiyonları hızlandırırlar. Bu hızlandırma reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken net enerjinin azalması yoluyla gerçekleşir. Yukarıda da belirtildiği gibi reaksiyon katalizör yüzeyler üzerinde ısıveren bir enerji davranışı sergilediğinde reaksiyon daha kolay gerçekleşir. Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi de katalitik aktivitenin artmasıyla mümkündür [120].

Bu tez kapsamında yapılan hesaplamalarda bir sistemin iç enerjisi, YFT hesaplamalarında geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen toplam elektronik enerjidir. H atomu düşünüldüğünde, tek elektronun çekirdeğe bağlanma enerjisi kadar enerji verildiğinde sistem bileşenlerine ayrışır. Bir moleküle sahip olduğu toplam elektronik enerjisi, yani iç enerjisi kadar enerji verildiğinde sistem bileşenlerine ayrışacaktır. Molekülün çeşitli yüzeyler üzerinde toplam enerjisinin göreceli farkları da yüzeylerine aktiviteleri hakkında bilgi vermelidir. O halde sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonu için önerilen ara durumlarının altın elementinin ilgilenilen yüzeyleri üzerinde kararlı durum geometrileri ve enerjileri elde edilmelidir. Elde edilen toplam enerjiler, reaksiyon yolu üzerinde iç enerji değişimleri şeklinde ifade edilecek ve her bir ara durumun oluşabilmesi için alınan-verilen enerjiler cinsinden aktivite tayini yapılacaktır.

5. SODYUM BOR HİDRÜR HİDROLİZ REAKSİYON ARA DURUMLARI, REAKSİYON YOLU VE KATALİZÖRSÜZ REAKSİYONUN ENERJİ DAVRANIŞI

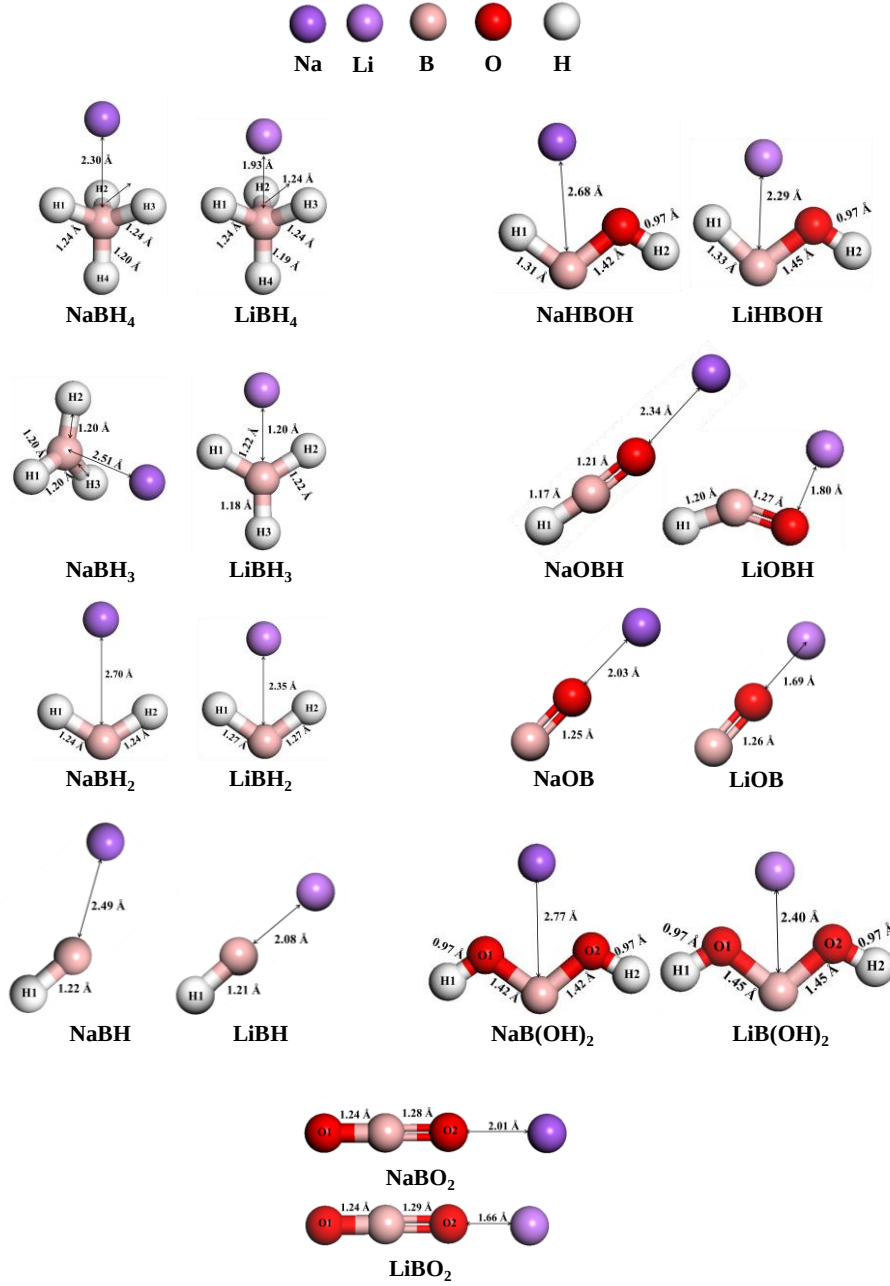
5.1. Reaksiyon Ara Durumlarının Oluşturulması

Sodyum borhidrür hidroliz reaksiyon mekanizmasını incelemeye başlamadan önce ilk olarak reaksiyon mekanizmasının içerdiği atomik ve moleküler türleri bilmemiz gerekmektedir. Reaksiyon ara durumları, Reza ve Janik tarafından borhidrür (BH_4^-) oksidasyonu reaksiyon yolu temel alınarak oluşturulmuştur [65,66]. Önerilen reaksiyon yolunun, BH_4 oksidasyon yolundan temel farkı Na atomunu içermesidir. Bilindiği gibi hidroliz reaksiyonu 1 sodyum (Na), 1 bor (B), 1 oksijen (O) ve 4 tane hidrojen (H) olmak üzere toplam 12 adet atomdan oluşmaktadır ve toplam atom sayısı bütün reaksiyon yolu boyunca korunmaktadır. Reaksiyon ara durumları içerisinde Na ve B atomlarından oluşan Na-B temelli girdi, ara ürün ve ürün moleküller, su (H_2O) ve hidrojen molekülleri (H_2), hidrojen ($H\cdot$) ve hidroksit radikalleri ($\cdot OH$) bulunmaktadır. Reaksiyonun temel ara durum molekülleri ve radikalleri Çizelge 5.1 ve Şekil 5.1’de görülmektedir.

Çizelge 5.1. $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonu için önerilen reaksiyon yolu.

	Girdiler	Ara Durumlar	Ürünler
a	$NaBH_4 + 2H_2O$		
b		$NaBH_3 + \cdot H + 2H_2O$	
c		$NaBH_2 + 2H_2O + H_2$	
d		$NaBH_2 + \cdot H + \cdot OH + H_2O + H_2$	
e		$NaBH_2 + 2OH + 2H_2$	
f		$NaBH + \cdot H + 2OH + 2H_2$	
g		$NaHBOH + \cdot OH + \cdot H + 2H_2$	
h		$NaOBH + \cdot OH + 3H_2$	
j		$NaBO + \cdot H + \cdot OH + 3H_2$	
k		$NaB(OH)_2 + 3H_2$	
l			$NaBO_2 + 4H_2$

Reaksiyon 1 mol $NaBH_4$ ve 2 mol su ile başlamaktadır. Bu adımı takiben temel Na-B yapısından hidrojen kopması, su molekülünün parçalanmasıyla $\cdot OH$ ve $\cdot H$ radikallerinin oluşumu, kopan hidrojenlerin birleşerek hidrojen molekülünü oluşturmaları, $\cdot OH$ radikallerinin temel Na-B yapısına tutunması ve bu yapılardan hidrojen kopmasını takiben sodyum metaborat oluşumunu içermektedir.



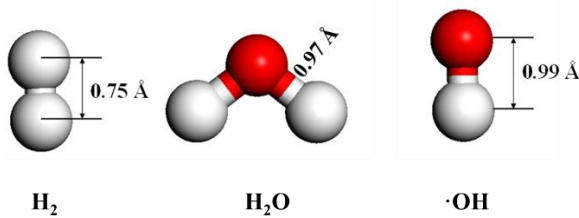
Şekil 5.1. Sodyum borhidrür ve lityum borhidrür hidroliz reaksiyonu girdi, ara durum ve ürün molekülleri ile bu moleküllerin iç bağ uzunlukları.

Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1’de görülen NaBH₄ konfigürasyonundaki B-H bağlarının uzunluğu ve iç moleküler bağ açıları yapılan deneysel ve teorik çalışmalar ile uyum içerisinde [121-123]. Bilindiği gibi NaBH₄ kristali Na⁺ ve BH₄⁻ iyonlarının bir araya gelmesiyle oluşmaktadır [124,125]. Bu sebepten ötürü bu çalışmada en basit temel NaBH₄ moleküler biriminin parçalanması ele alınmıştır. Literatür dikkatle incelendiğinde bu çalışmada önerilen ara durumların ilk olduğu ve özellikle Na-B yapısının ilk kez bir teorik çalışmanın konusu olmuştur.

Çizelge 5.2. NaBH₄ hidroliz reaksiyonu ara durumlarının molekül açıları.

Açılar $\angle$	NaBH ₄	Açılar $\angle$	NaBH ₃
H1-B-H2	110,8°	H1-B-H2	120,2°
H2-B-H3	110,6°	H2-B-H3	119,5°
H1-B-H3	110,6°	H1-B-H3	120,2°
H1-B-H4	110,1°		NaBH ₂
H2-B-H4	110,2°	H1-B-H2	115,3°
H3-B-H4	110,3°		NaB(OH) ₂
	NaHBOH	H1-O1-B	109,43°
H1-B-O	103,90°	O1-B-O2	104,22°
B-O-H2	109,08°	B-O2-H2	109,75°

Kojima ve çalışma arkadaşları yaptıkları deneylerde borhidrürden kopan hidrojenlerle suyun parçalanmasıyla oluşan hidrojenlerin birleşerek H₂ oluşturduklarını önermiştir [45]. Bilindiği gibi NaBH₄ hidroliz reaksiyonunda, su moleküllerinin zaman içerisinde parçalanmasıyla $\cdot\text{OH}$ radikalleri oluşmaktadır. Ürün olarak ortaya çıkan 4 mol H₂ molekülünün yarısı NaBH₄'ten diğer yarısı ise sudan karşılanmaktadır [38-40,54,55]. O halde reaksiyonun katalizörsüz ortamda zaman içerisinde yavaşlamasını teorik olarak modelleyebilmek ve daha sonra katalizörlü ortam içerisinde bu radikallerin davranışlarının reaksiyonun enerji davranışına etkisini anlayabilmek için $\cdot\text{OH}$ radikalleri reaksiyon ortamında yalın durumda bulunabilmeleri gerekmektedir.

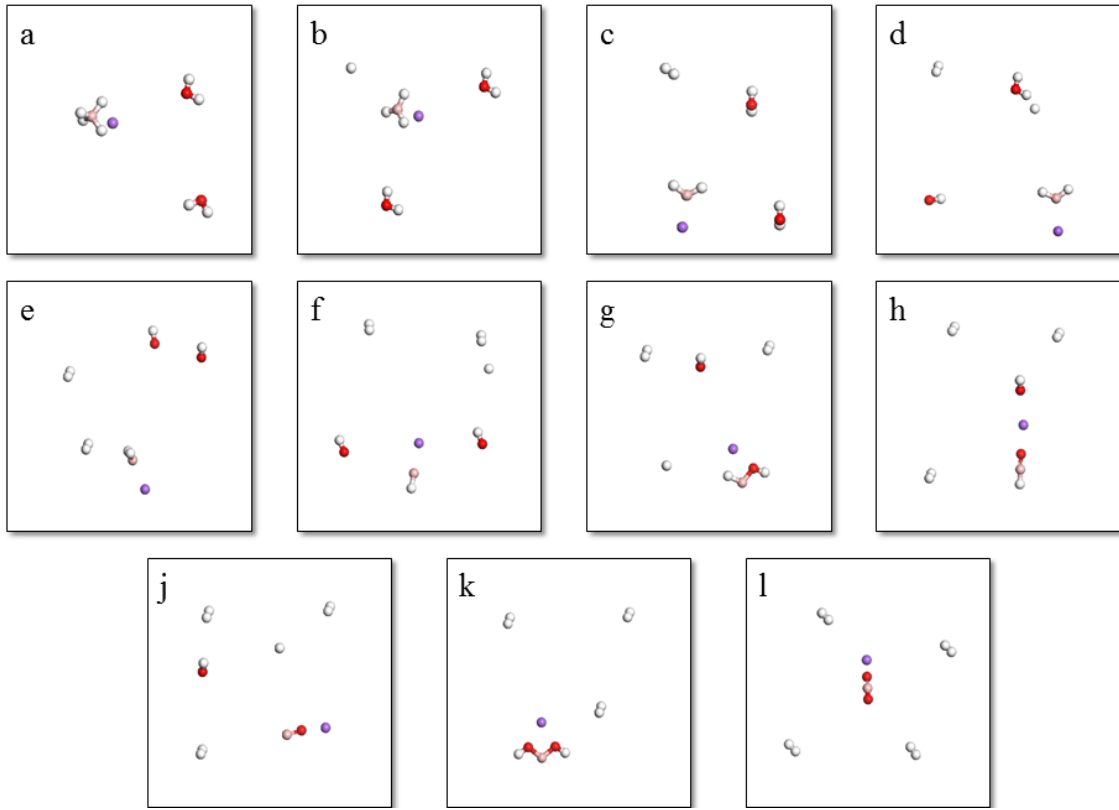
Şekil 5.2. Hidrojen ve su molekülü ile $\cdot\text{OH}$ radikali ile ilgili bağ uzunlukları.

Denge durumunda hidrojen molekülünün bağ uzunluğu 0,75 Å'dur [126]. $\cdot\text{OH}$ radikali ve su molekülü içerisindeki O-H bağlarının uzunluğu sırasıyla 0,99 Å ve 0,97 Å'dur. Sudaki H-O-H bağ açısı ise 104,6'dır. Bu değerler de literatürle uyumlu sonuçlardır [127-129].

5.2. Reaksiyonun Katalizörsüz Ortamdaki Enerji Davranışı

Katalizörsüz ortamda reaksiyonun enerji davranışını anlamak amacıyla Çizelge 5.1 'de verilen ara durumlar ilk olarak 20 Å kenar uzunluklu 3-boyutlu bir küp içerisine yerleştirilerek geometrik olarak optimize edildi. Ara durumlar 3-boyutlu hacim içerisine yerleştirilirken reaksiyon ortamını taklit etmek amacıyla birbirleriyle etkileşmemelerini sağlayacak 5 Å'den daha uzak mesafelere yerleştirildiler. Bu modellemenin temel sebebi reaksiyonun yavaşlamasına sebep olan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyon hızına etkisi noktasında bir yaklaşım elde edebilmektir. Çünkü birbirlerine veya başka bir moleküle yakın olan $\cdot\text{H}$ ve $\cdot\text{OH}$ radikalleri bağlanma davranışı sergilerler. Bu durum reaksiyon yolunda değişime sebep olur. Ara durumları oluşturan moleküllerin bireysel optimizasyonları için 10 Å kenar uzunluğuna sahip küp yeterli görüldü.

Reaksiyonun katalizörsüz ortamda modellenmesi esnasında 500 eV kesilim enerji değeri kullanıldı. Ayrıca k-nokta seti olarak Γ -noktası kullanıldı. Geometrik optimizasyon sırasında sonuçların yakınsama kriteri atom başına 2×10^{-5} eV olarak belirlendi. Maksimum kuvvet ve maksimum yer değiştirme kriterleri sırasıyla 0,05 eV/Å ve 0,002 Å olarak kullanıldı. Ayrıca öz-uyum toleransı (SCF) değeri atom başına 2×10^{-6} eV olarak belirlendi. $\cdot\text{OH}$ radikali içeren adımların toplam enerjileri tekil nokta enerji hesabı vasıtasıyla elde edilmiştir. Enerji hesabı yapılan ara durum moleküllerinin 3-boyutlu hacim içerisine taban durum geometrileri yerleştirilmiştir.



Şekil 5.3. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ara durumlarının katalizörsüz ortam konfigürasyonları.

Reaksiyon ara durumlarının gaz faz konfigürasyonları Şekil 5.2’de görülmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi suyun parçalanmasıyla serbest halde modellenen $\cdot\text{OH}$ radikalleri Çizelge 5.1’ de verildiği gibi Şekil 5.2’de de görülmektedir. Çizelge 5.3’de ise reaksiyonun ara durumlarının toplam enerjileri ve girdilere göre tanımlanmış görelî enerjiler görülmektedir. Görelî enerjiler Eş. 5.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$E_{\text{Görelî}} = E_{\text{Ara Durum/Ürün}} - E_{\text{Girdi}} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte ilk terim görelî enerjiler, iki terim ara durum veya ürün moleküllerinin enerjisini, son terim ise reaksiyon girdilerinin enerjisine karşılık gelmektedir.

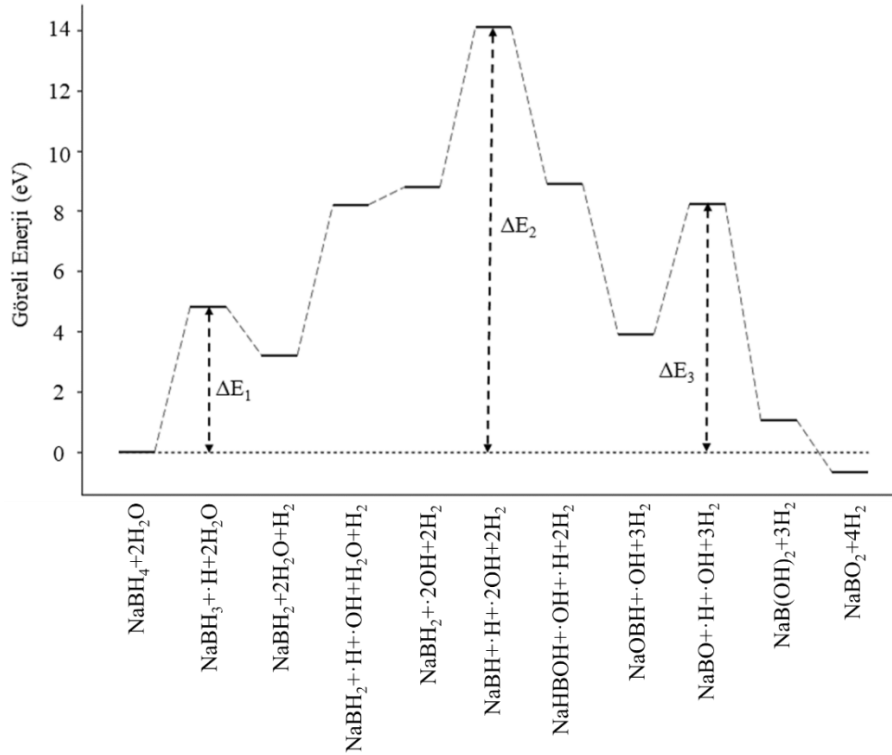
Çizelge 5.3. Reaksiyon ara durumlarının toplam ve girdilere göre göreceli enerjileri.

	Girdi, Ara Durum ve Ürünler	Toplam Enerjiler (eV)	Göreceli Enerjiler (eV)
1	$\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-2385,23	0,00
2	$\text{NaBH}_3 + \text{H} \cdot + 2\text{H}_2\text{O}$	-2380,41	4,82
3	$\text{NaBH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-2382,03	3,20
4	$\text{NaBH}_2 + \text{H} \cdot + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-2377,03	8,20
5	$\text{NaBH}_2 + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	-2376,45	8,78
6	$\text{NaBH} + \text{H} \cdot + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	-2371,13	14,10
7	$\text{NaHBOH} + \text{OH} \cdot + \text{H} + 2\text{H}_2$	-2376,33	8,90
8	$\text{NaOBH} + \text{OH} + 3\text{H}_2$	-2381,34	3,39
9	$\text{NaBO} + \text{H} \cdot + \text{OH} + 3\text{H}_2$	-2377,01	8,22
10	$\text{NaB(OH)}_2 + 3\text{H}_2$	-2384,17	1,06
11	$\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$	-2385,91	-0,68

Çizelge 5.4’ de ise reaksiyonun içerdiği atom, molekül ve radikallerin toplam enerjileri görülebilmektedir.

Çizelge 5.4. Reaksiyonun içerdiği atom, molekül ve radikallerin toplam enerjileri.

Atom ve Moleküller	Toplam Enerjiler (eV)
H	-13,63
B	-71,18
Na	-1303,98
O	-432,26
H_2	-31,80
OH	-453,71
H_2O	-469,35
NaBH_4	-1446,55
NaBH_3	-1428,77
NaBH_2	-1411,53
NaBH	-1393,49
NaHBOH	-1849,23
NaOBH	-1834,75
NaBO	-1819,09
NaB(OH)_2	-2288,80
NaBO_2	-2258,75



Şekil 5.4. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun katalizörsüz ortamda görel enerji davranışı.

Katalizörsüz ortamın görel enerji değerlerine bakıldığında 3 önemli enerji değişimi gözlenmektedir. Bunlardan ilki (ΔE_1) Sodyum borhidrürden bir adet hidrojen kopmasını içeren reaksiyondur. Katalizör yokluğunda endotermik karaktere sahip bu reaksiyon adımı sonlandığında -4,82 eV'luk net bir enerji girdisine ihtiyaç duymaktadır. Katalizörsüz ortamda dikkate değer en büyük enerji değişim piki (ΔE_2) su moleküllerinin ardışık parçalanmalarından meydana gelmektedir. NaBH₂ ve 2 mol su molekülü ile başlayan sürecin bir sonraki adıma evrilmesi için net olarak 5 eV civarında bir enerjiye ihtiyaç duyar. Daha sonra ikinci bir su molekülünün parçalanması yine yaklaşık 5 eV' luk net bir enerji gereksinimi doğursa da bu enerji ihtiyacı aynı adımda oluşan H₂ molekülünün oluşumuyla düşmektedir. Daha önce yapılan YFT hesaplamalarında, suyun gaz fazında parçalanması sonucu net olarak 5,1 eV kadar enerji gerektiğini göstermiştir[129]. Son olarak katalizörsüz ortamda en ciddi net enerji gereksinimi 2 adet $\cdot\text{OH}$ radikalinin mevcut olduğu ortamda NaBH₂ molekülünden bir adet hidrojen kopması sonucu oluşur. Reaksiyon bu noktada yüksek düzeyde endotermik davranışa sahiptir. Bu adımdan sonra parçalanma reaksiyonları kısmi olarak yerini birleşme reaksiyonlarına bırakır. Serbest $\cdot\text{OH}$ radikallerinden birisi temel NaB yapısına bağlanarak ortama ciddi anlamda enerji salınmasına sebep olur. Bu adımı takiben NaHBOH molekülünden kopan hidrojenin

serbest serbest haldeki hidrojenle birleşerek hidrojen molekülü oluşturmuştur. Reaksiyonun ilerlemesinin önündeki son termodinamik engel ise NaOBH molekülünden bir hidrojenin kopması için gereken net enerjidir. Bu durum reaksiyonun gaz fazındaki en önemli enerji değişimlerinden birisine (ΔE_3) sebep olmaktadır. Bu noktada serbest $\cdot H$ ve $\cdot OH$ radikalleri reaksiyondaki bu geçişin yüksek düzeyde endotermik davranışına sebep olmaktadır. Bu enerji değişimi geçildikten sonraki ciddi enerji azalması serbest haldeki $\cdot H$ ve $\cdot OH$ radikallerinin temel Na-B yapısına bağlanmasıyla gerçekleşmiştir. Son olarak $NaB(OH)_2$ yapısındaki iki hidrojen koptuğunda ürün molekülü olan sodyum metaborat ve 4 mol hidrojen molekülüne erişilmektedir.

Ancak şu nokta iyi bir şekilde tekrar vurgulanmalıdır. Yukarıda belirtilen dikkate değer enerji değişimleri, aktivasyon bariyerlerine karşılık gelmemektedir. Onun yerine reaksiyonun termodinamik davranışındaki değişimlerin takip edilerek ortamdaki enerji durumunun veya ortama salınan enerjilerin değişimi yoluyla reaksiyon ortamındaki enerji durumunun değişimi mümkündür. Eğer bu değişim ortama ısı salma yönündeyse, artan sıcaklığın etkisiyle moleküllerin birbirini izleyen ara durumları takiben ürünlere ulaşması kolaylaşacaktır.

Bir diğer önemli nokta ise enerji değerlerinin yüksekliğidir. Bu durum tamamen katalizörsüz reaksiyon ortamının taklit edilmesi gerekliliğindendir. Elbette ortamdaki serbest OH ve H radikallerinin toplam elektronik enerjiyi yükselteceği bir gerçektir. Bu tezin amaçlarından birisi de bu radikallerin altın yüzeyleri üzerindeki davranışını ve reaksiyona ilerlemesi üzerine etkisini açıklığa kavuşturmadır.

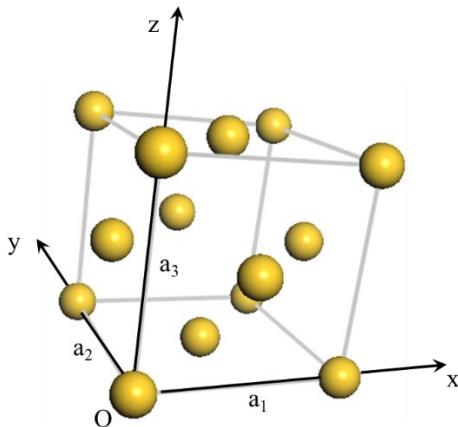
6. KATALİZÖR OLARAK ALTIN VE ALTIN YÜZEYLERİ

Bu bölümde NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ara durumlarının katalizör olarak kullanılan altın elementinin (111), (100), (110) düşük indeksli ve (210) yüksek indeksli yüzeylerinin göreceli enerji davranışına etkisi araştırılacaktır. Öncelikle, Altın elementi ve yüzeyleri konusunda bilgi sahibi olmak gerekmektedir.

6.1. Altın

İnsanoğlu yaklaşık 7000 yıldır Altın'ın varlığını bilmektedir. 1336 K olan erime noktasının Platin (2045 K) ve Paladyum (1825 K) gibi elementlerden düşük olması basit taş ocaklarda sıcaklık yardımıyla işlenebilmesini mümkün kılmıştır. Klasik kimya bakış açısı altında kararlı bir malzemedir ancak nanopartikül haline getirildiğinde yüksek katalitik aktivite göstermektedir [130-132].

Altın elementinin bulk yapısı yüzey merkezli kübiktir ve uzay örgüsü fcc yapısındadır. Yani küpün köşelerinde ve 6 adet yüzeyinde atom bulunmaktadır. Fcc yapının birim hücreinde 4 adet atom bulunmakta olup her bir atomun 12 adet komşuluğu mevcuttur. Ayrıca kübik fcc kristallerin birim hücre eksen uzunlukları birbirine eşittir ($a_1=a_2=a_3$). Ayrıca bu eksenler de birbirlerine diktir ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) [133].

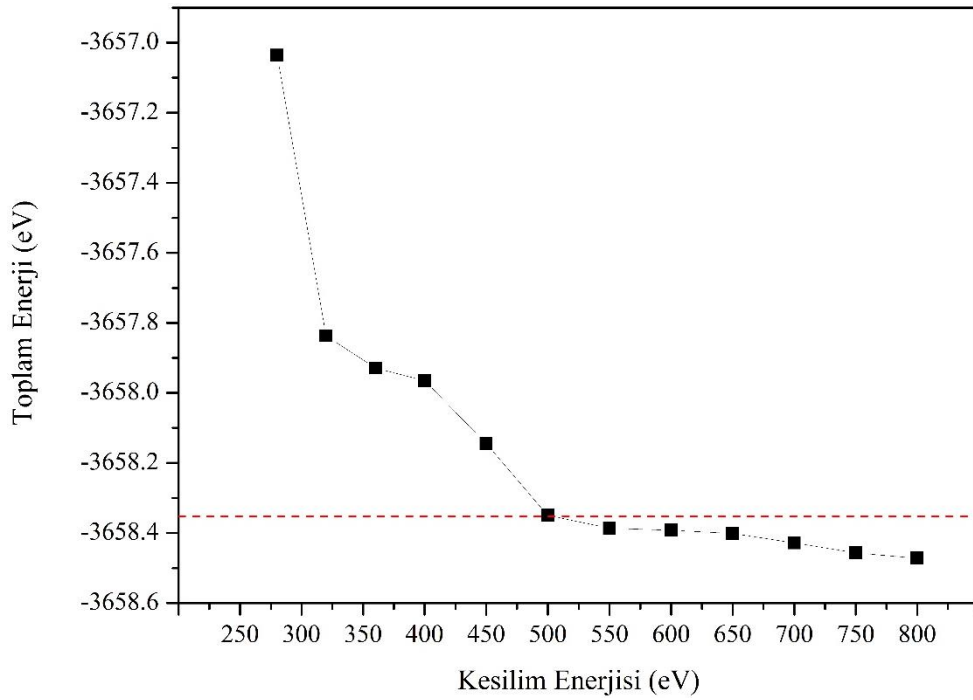


Şekil 6.1. Altın elementinin bulk yapısı ve birim hücre eksen uzunlukları.

Katalitik aktivitenin inceleneceği yüzey yapılarını YFT ile incelemeye başlamadan önce altın elementinin bulk yapısının taban durum geometrisi ve enerjisi elde edilmelidir. Ancak

hesaplamalara yeni başlayan birisi gerekli olan parametreleri yeterli bir şekilde kullanamayabilir. Bunun için kesilim enerjisinin ve k-nokta setlerinin ardışık değerleri için toplam enerjinin yeteri kadar yakınsayıp yakınsamadığına bakılır.

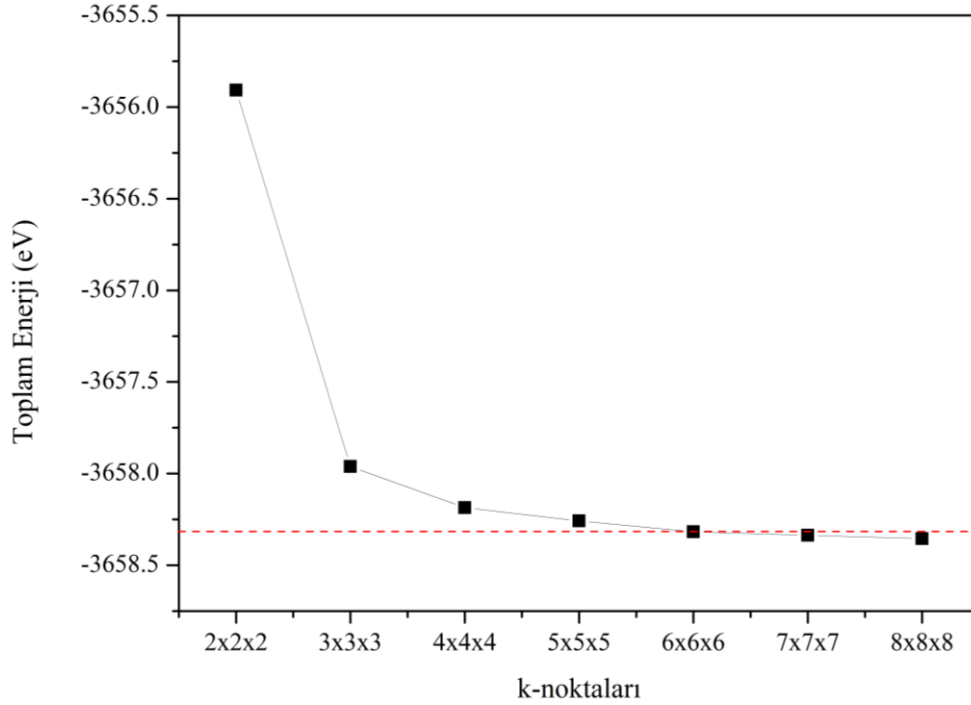
İlk olarak kesilim enerjisinin ideal değeri elde edilir. Bu değeri elde etmek için kesilim enerjisi değeri belirli bir değere kadar artırılır. Bu artışa paralel olarak toplam enerji değerlerinin ciddi değişim göstermemeye başladığı nokta ideal kesilim enerjisi olarak kabul edilir [134]. Şekil 6.2'ye bakıldığında toplam enerji değişiminin 500 eV değerinden sonra ciddi olarak değişmediğini söyleyebiliriz. Yüzey molekül hesaplamalarının çok daha çetrefilli ve karmaşık oldukları düşünüldüğünde 500 eV'luk kesilim enerjisi değeri yeterli görülmektedir.



Şekil 6.2. Altın elementinin bulk yapısının toplam enerjisinin kesilim enerjisine bağlı değişimi.

Bulk hesaplamalarında elektronik özelliklerin tutarlı çıkmasını etkileyen bir diğer önemli parametre k-nokta setleridir. K-nokta setlerinin kullanılma zorunluluğu, katıların periyodik potansiyel altında dalga fonksiyonlarının da periyodik olmalarından kaynaklanır. Kısaca ters uzayı temsil eden noktalar topluluğudur. Bulk hesaplamalarında kullanılan k-nokta setleri yukarıda belirlenen kesilim enerjisi değeri ve diğer parametreler sabit tutularak artırılmıştır. Kübik bir hücre için $N \times N \times N$ şeklinde ifade edilebilecek k nokta setleri $N=2$

değerinden $N=8$ değerine kadar artırılmıştır. Şekil 6.3’de toplam enerjinin k-nokta setlerine bağlı değişimi görülmektedir.



Şekil 6.3. Altın elementinin bulk yapısının toplam enerjisinin k-nokta setlerine bağlı değişimi.

Şekil 6.3’de görüldüğü gibi 6x6x6 k-nokta setinden sonra toplam enerjinin çok fazla değişmediği görülmüştür. Bu yüzden bulk hesaplamalarında bu k-nokta seti yeterli görülmüştür.

Bulk hesaplamalarında yukarıda belirtilen 500 eV’ luk kesilim enerjisi ve 6x6x6 k-nokta setinin yanı sıra, geometrik optimizasyon için enerji yakınsama kriteri atom başına 5×10^{-6} eV, yer değiştirme kriteri 5×10^{-4} Å olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda öz-uyumlu alan döngüleri için tolerans değeri atom başına 5×10^{-7} eV olarak alınmıştır. Bu değerler yardımıyla yapılan hesaplamalarda altın elementinin örgü parametresi 4,19 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuç literatür ile uyum içerisindedir [135,136].

6.2. Altın Yüzeyleri

Katalitik süreçler göz önüne alındığında malzemeler reaksiyon ortamıyla yüzeyleri vasıtasıyla etkileşirler. Altın elementi göz önüne alındığında ilgili tekli kristal yüzeyleri,

bulk yapısı ilgili yüzeye paralel kesildiğinde elde edilebilir. Elde edilen 2-boyutlu periyodik yapı yüzeydir. Malzemelerin yüzeyleri Miller indisleri adı verilen evrensel bir gösterim biçimiyle tanımlanırlar [133,134]. Miller indisleri ilgilenilen yüzeylerin birim hücre eksenlerini kestiği noktaları belirler ve (hkl) indisleriyle belirtilirler. Bu indislerden birinin bile 1'den farklı olması o yüzeyin yüksek indeksli olarak adlandırılmasına sebep olur.

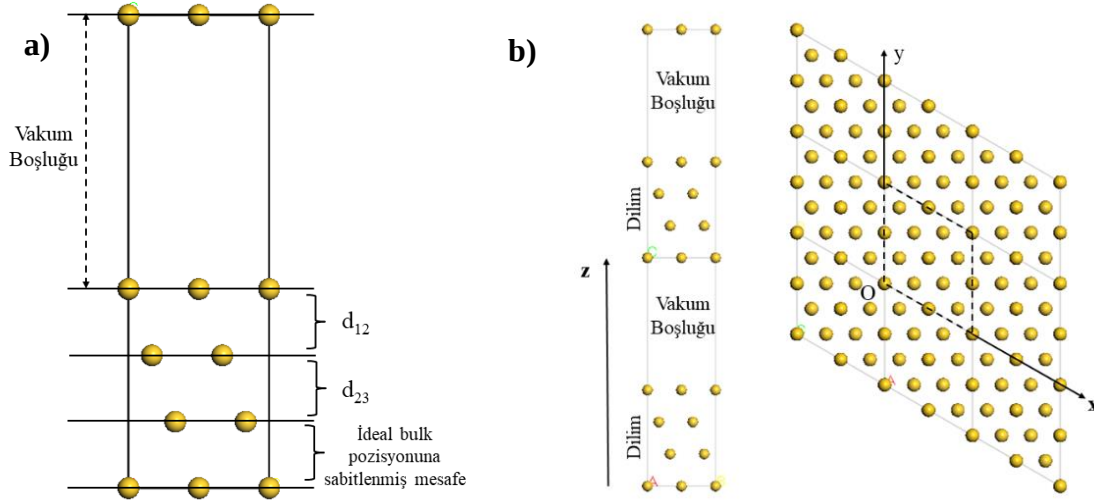
Geleneksel bir metal nanopartikül incelendiğinde sahip olduğu yüzeylerin genel olarak düşük indeksli (111, (100), (110) yüzeylerine sahip oldukları görülmektedir. Çünkü bu yüzeyler oldukça kararlıdır ve yüksek indeksli yüzeylere göre yüzey atomlarının koordinasyon sayıları yüksektir. Yüksek indeksli yüzeyler söz konusu olduğunda yüzey enerjileri yükselir, katalitik aktiviteleri artar ancak sentezlemek oldukça güçtür [137-139]

Bu çalışmada Altın elementinin (111, (100), (110) düşük indeksli yüzeyleri ile yüksek indeksli (210) yüzeyi katalitik yüzeyler olarak seçilmiştir. Bu yüzeylerin farklı atomik yerleşime sahip olmalarından ötürü potansiyel olarak etkin oldukları bölgeler de farklılık gösterir. Ancak hesaplamalara başlamadan önce ideal dilim kalınlığının tespit edilmesi gerekmektedir. İdeal dilim kalınlığını kullanmanın sebebi hesaplama yükü ile sonuların hassasiyeti arasında doğru dengeyi bulmaktır.

6.2.1. YFT ideal dilim modeli ve dilim kalınlıklarının belirlenmesi

Bulk yapısına ait geometrik parametrelerin hassas bir şekilde belirlenmesinden sonra CASTEP paket programı yardımıyla bu çalışmada katalitik etkisi araştırılacak yüzeyler oluşturulabilirler. Bilindiği gibi yüzeyler, bulk yapısının aksine 2 boyutlu simetriye sahiptirler.

YFT ile yüzeyler modellenirken, yüzeyin moleküllerle diğer itici veya çekici potansiyel etkiler tarafından etkilenmemesi için çeşitli durumların göz önüne alınması gerekmektedir. Bu tartışma Şekil 6.4 yardımıyla daha iyi anlaşılabilir.



Şekil 6.4. a) İdeal 4 katmanlı dilim modeli örnek gösterimi ve b) YFT gösterimi.

Şekil 6.4.a, Au(111) yüzeyinin ferahlamadan önce oluşturulmuş modelidir. Buna göre, yüzey molekül etkileşmelerini sağlamak için yüzey üzerinden belirli bir mesafenin vakum boşluğu olarak verilmesi gerekir. YFT çerçevesinde oluşturulan bu dilim modelleri Şekil 6.4.b'deki gibi x, y ve z doğrultularında sonsuza gittiğinden yüzey ile etkileşecek atom ve moleküllerin veya topluluklarının diğer doğrultulardaki komşuluklarından izole edilmesi gerekir. Gerçek reaksiyon ortamı düşünüldüğünde vakum boşluğunun sisteme entegre edilmesi fiziksel olmayan etkileşmelerin önüne geçmektedir. Ayrıca vakum boşluğu içerisinde elektron yoğunluğu sıfırdır ve bu durum etkileşmelerin yalıtılmış bir şekilde incelenebilmesine olanak tanır [134].

Atomların bulk yapıları belirli bir doğrultuda kesildiklerinde, yüzeydeki atomların koordinasyon sayıları artık bulk yapısınınkinden farklıdır. Örneğin Au bulk yapısı göz önüne alındığında koordinasyon sayısı her bir atom için 12'dir. Ancak (111), (100), (110) ve (210) yüzeyleri ele alındığında yüzeydeki bir atomun koordinasyon sayısı sırasıyla 9, 8, 7 ve 6 olmaktadır. Bu durum yüzey atomlarının z-doğrultusundaki kuvvet bileşeninin değişmesine ve dilim katmanlarının konum değiştirilerek tabakalar arası mesafelerin yeniden düzenlenmesine, diğer bir deyişle katmanların rahatlamasına sebep olmaktadır [149]. Ayrıca dilim kalınlıkları da yüzey enerjilerinin değişmesi anlamına gelmektedir. Bu çalışmada dilim kalınlığı belirleme kriteri olarak yüzey enerjileri dikkate alınmıştır. Yüzey enerjileri hesaplanırken bütün yüzeyleri temsil eden dilimlerin en alt iki katmanları ideal bulk pozisyonlarına sabitlenmiştir. Bu iki tabaka haricindeki diğer tabakaların rahatlamalarına müsaade edilmiştir. Yüzey enerjileri Eş. 6.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{(E_{dilim} - nE_{bulk})}{2A} \quad (6.1)$$

Burada, E_{dilim} n katmanlı dilimin toplam enerjisi, E_{bulk} ise bulk yapısı içerisindeki bir altın atomunun enerjisidir. A ise yüzey alanıdır.

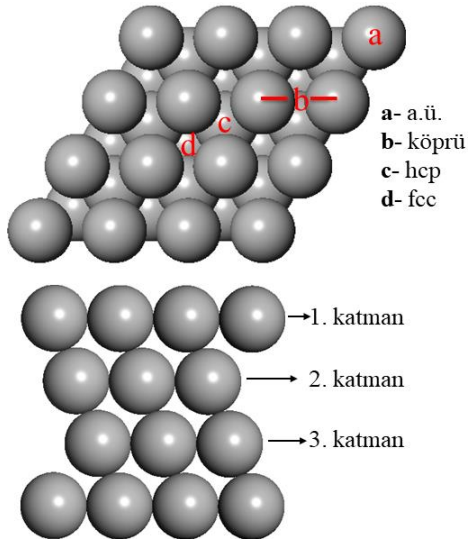
Çizelge 6.1. Altın yüzeylerinin enerjileri.

	Yüzey Enerjisi, σ (eV/Å ²)			
Tabaka Sayısı	Au(111)	Au(100)	Au(110)	Au(210)
3 (7)	0,10	0,12	0,11	0,12
4 (8)	0,09	0,11	0,12	0,12
5 (9)	0,09	0,11	0,12	0,12
DeneySEL [141]	0,09	-	-	-
Teorik[142]	0,08	0,10	0,11	0,12

Yüzey enerji değerlerine göre hesaplamalarda (111), (100) ve (110) yüzeyleri için 4 katmanlı, (210) yüzeyi için 8 (Tabaka Sayısı sütununda bulunan parantez içerisindeki sayılar) katmanlı dilim modeli kullanılacaktır. Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi sonuçlar literatür ile uyum içerisinde.

6.2.2. Au(111) yüzeyi

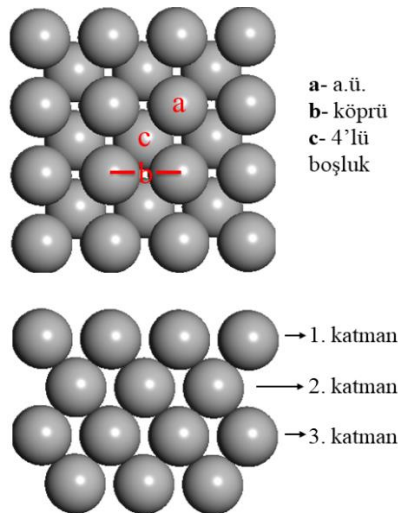
Au(111) yüzeyi aktif 4 adet bölgeye sahiptir ve şekil 6.5’de görülmektedir. Şekil 6.5’te görüldüğü üzere, Au(111) yüzeyi atom üstü (a.ü), köprü, fcc ve hcp bölgelerine sahiptir. Atom üstü konumu herhangi bir yüzey atomuna karşılık gelir. Köprü konumu iki yüzey atomunun arasındaki bölgedir. Hcp ve fcc pozisyonları birbirine en yakın 3 yüzey atomu arasındaki bölgede bulunur ve bu 3 yüzey atomu arasında sırasıyla 2. ve 3. katman atomları simetrik bulunmaktadır.



Şekil 6.5. Au(111) yüzeyinin aktif bölgeleri.

6.2.3. Au(100) yüzeyi

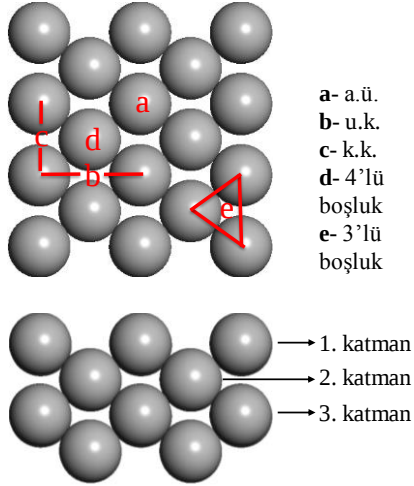
Au(100) yüzeyinin potansiyel olarak çekici 3 bölgesi bulunmaktadır. Au(100) yüzeyi Şekil 6.6'da görülmektedir. Şekil 6.6'da görüldüğü gibi Au(100) yüzeyi potansiyel olarak çekici 3 bölgeden oluşmaktadır. Bunlar atom üstü (a.ü.), köprü ve 4'lü boşluk konumlarıdır. 4'lü boşluk konumu yüzeyde birbirine en yakın komşuluktaki 4 yüzey atomunun orta bölgesidir ve 2. katmanda bir başka altın atomu simetrik olarak yerleşmiştir.



Şekil 6.6. Au(100) yüzeyinin aktif bölgeleri.

6.2.4. Au(110) yüzeyi

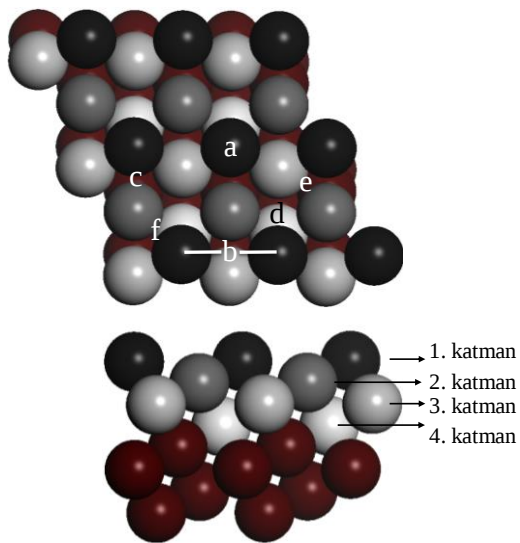
Au(110) yüzeyi simetrik 5 adet aktif bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgeler atom üstü (a.ü), kısa köprü (k.k.), uzun köprü (u.k.), 3'lü ve 4'lü boşluk konumlarıdır.



Şekil 6.7. Au(110) yüzeyinin aktif bölgeleri.

6.2.5. Au(210) yüzeyi

Au(210) yüzeyi incelenen yüzeyler içerisinde en karmaşık yüzey yapısına sahip olanıdır. Şekil 6.8'de görüldüğü gibi Au(210) yüzeyi teras yapısına sahiptir.



Şekil 6.8. Au(210) yüzeyinin potansiyel olarak aktif bölgeleri.

Bilindiği gibi yüksek indeksli yüzeyler düşük indeksli yüzeylerin belirli açılarla bir araya gelmeleri sonucu oluşmaktadır. (110) ve (100) yüzeyleri bir araya gelerek Au(210) yüzeyini oluşturmaktadır. Bu iki katman 135° lik açıyla birleşirler [143,144]. Bu sebepten ötürü bu (210) yüzeyinin mümkün adsorpsiyon bölgelerinin tespiti için bu iki yüzeyin sahip olduğu bağlanma bölgeleri ve kombinasyonları göz önüne alınmıştır.

Şekil 6.8'e bakıldığında yüzeyin aktif bölgeleri görülmektedir. Buna göre a noktası atom üstü konuma karşılık gelir. Aynı zamanda bu atom (110) ve (100) yüzeylerinin birleşim noktasıdır. b olarak adlandırılan ara bölge köprü konumuna karşılık gelmektedir ve iki yüzey atomunu birleştirir. Benzer şekilde c ve f ile indislenen potansiyel bölgeler sırasıyla yüzeyi oluşturan (110) kısmının kısa köprü pozisyonuna ve (100) yüzeyinin köprü pozisyonuna karşılık gelmektedir. e pozisyonu da Au(100) kısmının köprü pozisyonuna karşılık gelmektedir. Ancak f pozisyonu ile arasındaki fark e pozisyonunun 3-katlı f pozisyonunun ise 2-katlı simetriye sahip olmasıdır. d pozisyonu (110) kısmının uzun köprü kısmına karşılık gelir [145].

7. REAKSİYON MOLEKÜLLERİNİN ALTIN YÜZEYLERİ ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON MEKANİZMALARI

Bilindiği gibi reaksiyonlar ilk olarak molekül veya atom gruplarının yüzeye tutunmalarıyla başlarlar. Yüzeye tutunan atom veya moleküller yüzeylerin güçlü potansiyel bölgeleriyle etkileşebilir ve parçalanabilirler. Parçalanmış moleküller yüzeyin ardışık potansiyel bölgeleri arasında geçişler yapabilir. Daha sonra diğer atom veya moleküllerle bir araya gelerek yüzeyden salınırlar. Ancak bu davranış ideal ve seçici bir katalizör yüzeyi üzerinde gerçekleşir.

Eğer bir katalizörün katalitik aktivitesi hakkında bilgi sahibi olunmak isteniyorsa ilk önce reaksiyonun içerdiği atom ve moleküllerinin yüzeye etkileşme enerjileri ve geometrileri hakkında bilgi sahibi olunması gereklidir. Bu bilgi potansiyel olarak güçlü bölgelerin reaksiyon süreci içerisinde enerji davranışını nasıl değiştireceği konusunda bilgi verecektir.

Bu bölümde NaBH_4 hidroliz reaksiyonu sırasında ortaya çıkabilecek olan H, B ve O atomlarının, $\cdot\text{H}$ ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin Au(111), Au(100), Au(110) ve Au(210) yüzeyleri üzerindeki adsorpsiyon enerjileri ve geometrileri tespit edilecektir.

Adsorpsiyon enerjilerini hesaplamak için ilk önce yukarıda belirtilen atom ve radikal gruplarının yüzeyler üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonlarının elde edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla kesilim enerjisi değeri 500 eV olarak tespit edilmişti. Aynı değer çalışmanın bundan sonraki kısımlarında da kullanılmıştır. Au(111), Au(100) ve Au(210) için $3 \times 3 \times 1$, Au(110) yüzeyi için $2 \times 3 \times 1$ Monkhorst-Pack k nokta seti kullanılmıştır[146]. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı çerçevesinde sunulan PW91 fonksiyoneli yardımıyla hesaplanmıştır[147,148]. Hesaplamaların güvenilirliğini sağlamak amacıyla yüzeyden itibaren 21 Å' luk vakum boşluğu oluşturulmuş ve z-doğrultusundaki istenmeyen etkileşimlerin minimize edilmesi amaçlanmıştır. Aynı durum kullanılan yüzeyin genişliği için de söz konusudur. Hesaplamalarda oluşturulan yüzeylerin birim alanı temel alınarak 3×3 kenar uzunluğuna sahip süper hücreler tanımlanmış ve yüzeye tutunan atom veya moleküllerin çevre hücrelerdeki görüntüleriyle etkileşimleri en aza indirilmiştir. Geometrik optimizasyonlar sırasında ardışık geometriler arasında enerji farkı atom başına 2×10^{-2} eV olduğunda simülasyonlar sona ermiştir. Benzer şekilde maksimum kuvvet ve yer değiştirme için

kriterler sırasıyla 0,05 eV/Å ve 0,002 Å olarak alınmıştır. Adsorpsiyon enerjisi Eş. 7.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sistem}} - E_{\text{atom,mol}} - E_{\text{dilim}} \quad (7.1)$$

Bu denklemde E_{sistem} atom veya moleküllerin yüzey üzerine tutunduğu durumda oluşan sistemin toplam enerjisidir. $E_{\text{atom,mol}}$, adsorpsiyon enerjisi hesaplanmak istenen atom veya molekülün gaz fazındaki enerji değeridir. E_{dilim} ise kalınlığı bilinen dilimin toplam enerjisidir.

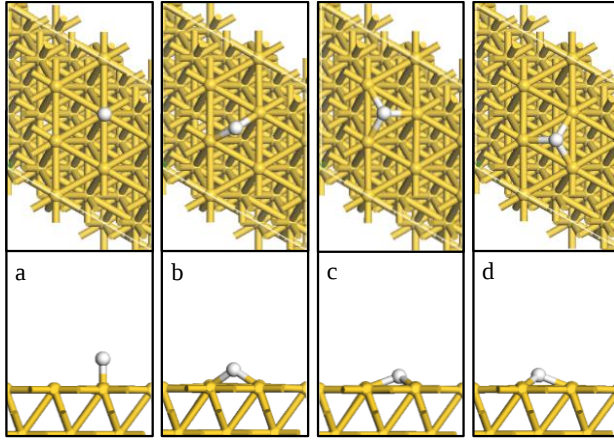
7.1. H, B ve O Atomları ile ·OH radikallerinin Au(111) Yüzeyi Üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması

Au(111) yüzeyi potansiyel olarak çekici 4 adet bölgeye sahiptir. Bunlar atom üstü, köprü, fcc ve hcp bölgeleridir. Bu aşamada H, B, O ve ·OH türleri sırasıyla bu yüzeyler üzerine koyulmuş yukarıda belirtilen kriterler çerçevesinde optimize edilmiştir [149].

7.1.1. Hidrojen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Hidrojen atomu Au(111) yüzeyinin sahip olduğu potansiyel olarak çekici ve simetrik 4 bölgeye de bağlanabilmektedir. Minimum enerjili geometriler Şekil 7.1' de görülmektedir.

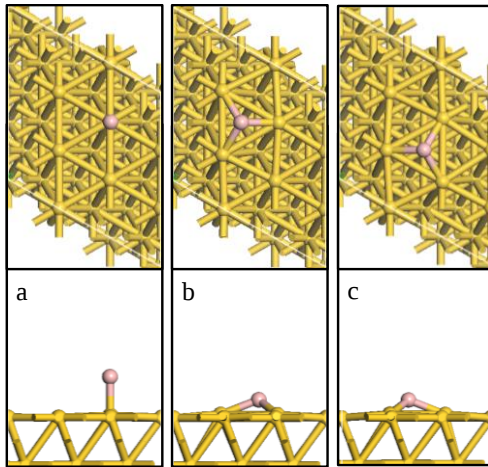
Hidrojen atomu yüzeyin atom üst noktasına 1,60 Å mesafeye yerleşmiştir. Bu esnada adsorpsiyon enerjisi -1,82 eV'tur. Eğer bağlanma köprü konumunda gerçekleşirse hidrojen atomu yüzey atomlarına 1,79 Å'luk eşit mesafede bulunmaktadır. Fcc ve hcp konumlarında adsorpsiyon bu bölgelerin etrafını çevreleyen Altın atomlarına eşit mesafede gerçekleşir ve adsorpsiyon enerjileri sırasıyla -2,19 eV ve 2,14 eV'dur. Bu noktada fcc ve hcp noktalarının hidrojen adsorpsiyonu için dejenere olduğunu söyleyebiliriz [149,150]. Literatürde mevcut benzer çalışmalardan birisinde Ferrin en düşük enerjili adsorpsiyon bölgesinin fcc olduğunu önerirken [151], Karlberg ise hcp olduğunu vurgulamaktadır [152].



Şekil 7.1. Hidrojen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon konfigürasyonları. a) atom üstü, b) köprü, c)fcc ve d)hcp.

7.1.2. Bor atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Bor atomu Au(111) yüzeyi üzerinde mümkün 3 adet adsorpsiyon konfigürasyonuna sahiptir. Şekil 7.2’de görülmektedir.



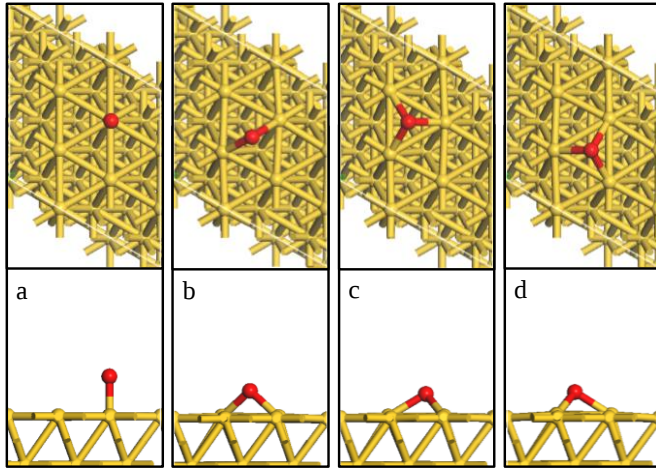
Şekil 7.2. Hidrojen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon konfigürasyonları. a) Atom üstü, b)fcc ve c)hcp.

Hidrojene benzer şekilde bor atomu atom üstü, fcc ve hcp bölgelerinde yüzeye tutunabilir. Ancak köprü kısmı bor atomu için tutunmaya müsaade etmez. Bor atomu atom üstü konumdan 1,97 Å yükseklikte denge durumuna sahiptir ve -2,65 eV enerjisiyle yüzeye tutunur. Köprü konumunda kararlı geometriye sahip olmayan bor atomu fcc ve hcp bölgelerinde yüzeye adsorpsiyon enerjileri sırasıyla -4,29 ve -4,22 eV olarak elde

edilmiştir. Bu bölgelerde bor atomu etrafını çevreleyen 3 yüzey atomuna 2,04 Å mesafedir [65,149].

7.1.3. Oksijen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Oksijen atomu Au(111) yüzeyinin 4 aktif bölgesine de tutunabilir. Adsorpsiyon konfigürasyonları Şekil 7.3’de görülmektedir.

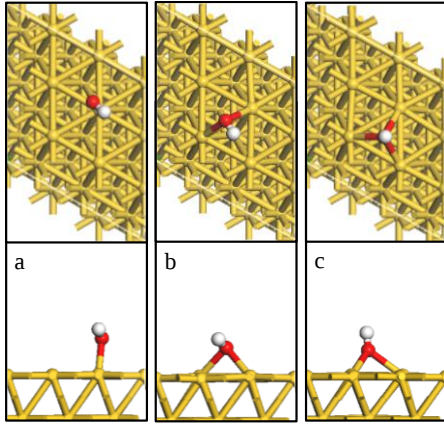


Şekil 7.3. Oksijen atomunun Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon konfigürasyonları. a) Atom üstü, b) Köprü, c)fcc ve d)hcp.

Oksijen atomu Au(111) yüzeyinin atom üstü bölgesinden -1,11 eV bağlanma enerjisiyle 1,97 Å mesafede dengede durmaktadır. Köprü konumunda da yüzeye tutunabilen oksijen atomu -2,10 eV adsorpsiyon enerjisine sahiptir. Fcc ve hcp konumlarında adsorpsiyon enerjileri bor ve hidrojen atomunun aksine birbirinden 0,2 eV kadar farklıdır. Fcc pozisyonunda kendisine en yakın Altın atomlarına 2,18 Å mesafede olan oksijen atomu -2,45 eV bağlanma enerjisiyle yüzeye bağlanır. Hcp pozisyonunda ise Altın atomlarına uzaklık 2,19 Å’dur ve bağlanma enerjisi -2,23 eV’dur. Oksijen atomu için bağlanma enerjileri ve bölgeleri deneysel çalışmalarla uyum göstermektedir [153].

7.1.3. ·OH radikalının Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

·OH radikali fcc haricindeki bütün aktif noktalara bağlanma davranışı sergilemektedir. ·OH radikalının Altın yüzeyleri üzerindeki mümkün bağlanma geometrileri Şekil 7.4’te görülmektedir.



Şekil 7.4. $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon geometrileri. a) Atom üstü, b) Köprü, c) hcp.

$\cdot\text{OH}$ radikali atom üstü konuma $2,12 \text{ \AA}$ uzaklıkta dengede durabilir ve $-1,30 \text{ eV}$ adsorpsiyon enerjisiyle yüzeye bağlanır. Köprü konumunda ise en yakın komşu Altın atomlarına $2,27 \text{ \AA}$ uzaklıkta bulunan $\cdot\text{OH}$ radikali yüzeye $-1,61 \text{ eV}$ 'luk enerjiyle bağlanır. Fcc konumunda kararlı davranış göstermeyen $\cdot\text{OH}$ radikali hcp konumundaki bağlanma enerjisi $-1,49 \text{ eV}$ 'tur. Bu noktada en yakın 3 Altın atomuna uzaklığı $1,33, 2,34$ ve $2,38 \text{ \AA}$ 'dur [153].

H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(111) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizmalarına ait geometri ve bağlanma enerjisi verileri Çizelge 7.1'de özetlenmiştir. Çizelgede görülen d mesafesi, yüzeye tutunan atom ve radikallerin kendisine en yakın yüzey atomuna olan uzaklığını göstermektedir.

Çizelge 7.1. H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri ve ilgili enerjileri.

	Au(111)							
	Atom üstü		Köprü		Fcc		Hcp	
	d(Å)	Ads. ener. (eV)	d(Å)	Ads. ener. (eV)	d(Å)	Ads. ener. (eV)	d(Å)	Ads. ener. (eV)
H-Au	1,60	-1,82	1,79-1,79	-2,08	1,90-1,90-1,90	-2,19	1,90-1,90-1,90	-2,14
B-Au	1,97	-2,65	Kararsız		2,04-2,04-2,04	-4,29	2,04-2,04-2,04	-4,22
O-Au	1,97	-1,11	2,11-2,11	-2,10	2,18-2,18-2,18	-2,45	2,19-2,19-2,19	-2,23
OH-Au	2,12	-1,30	2,27-2,27	-1,61	Kararsız		2,33-2,34-2,38	-1,49

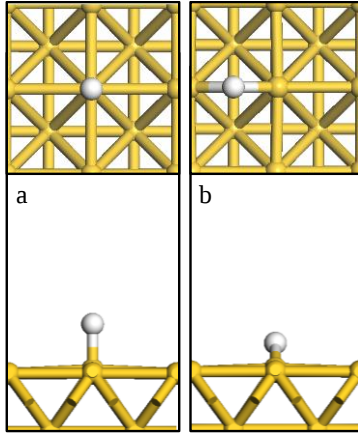
7.2. H, B ve O Atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikallerinin Au(100) Yüzeyi Üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması

Au(100) yüzeyi 3 adet aktif bölgeye sahiptir. Bunlar atom üstü, köprü ve 4'lü boşluk noktalarıdır. H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikali bu noktalara yerleştirilerek adsorpsiyon davranışları incelenmiştir.

7.2.1. Hidrojen atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Hidrojen atomunun Au(100) yüzeyi üzerinde 2 aktif bölge üzerine tutunabilir. Bunlar atom üstü ve köprü konumlarıdır. Hidrojen atomunun Au(100) yüzeyi üzerinde tutunabileceği bölgeler Şekil 7.5'te görülmektedir.

Hidrojen atomu Au(100) yüzeyinin atom üstü konumunda 1,61 Å mesafede dengede kalmakta ve -1,94 eV ile yüzey atomuna bağlanmaktadır. Köprü konumunda en yakın komşu altın atomlarına denge mesafesi ise 1,78 Å'dur ve yüzeye bağlanma enerjisi -2,30 eV'dur. Bu veriler ışığında hidrojen atomu Au(100) yüzeyinde köprü konumunu tercih edecektir ve bu sonuç literatür ile uyum sergilemektedir [151].

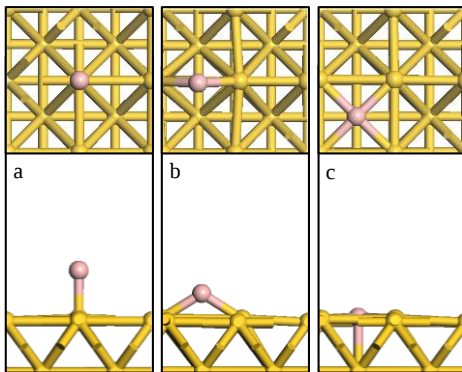


Şekil 7.5. Hidrojen atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki taban durum geometrileri. a) Atom üstü konum, b) Köprü konumu.

7.2.2. Bor atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Bor atomu Au(100) yüzeyi üzerindeki 3 aktif noktaya da bağlanabilir. Bor atomunun minimum enerjili adsorpsiyon konfigürasyonları Şekil 7.6'da görülmektedir.

Boron atomu atom üstü konuma bağlandığında $1,95 \text{ \AA}$ mesafede dengede kalır ve yüzey atomuna $-2,82 \text{ eV}$ 'luk enerjiyle bağlanır. Köprü konumunda kendisine en yakın iki altın atomuna da eşit $1,99 \text{ \AA}$ 'luk mesafede dengede kalır bu noktada $-4,07 \text{ eV}$ gibi oldukça yüksek bağlanma enerjisiyle yüzeye bağlanır. 4'lü boşluğa ise bağlanma enerjisi ise köprü konumundan çok daha yüksek olup $-5,27 \text{ eV}$ 'dur. Bu konumda dengede iken kendisine en yakın dört Altın atomuna uzaklıkları eşit olup $2,16 \text{ \AA}$ 'dur.

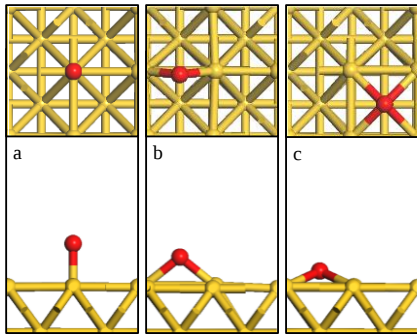


Şekil 7.6. Bor atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki kararlı durum geometrileri. a) atom üstü, b) köprü ve c) 4'lü boşluk.

7.2.3. Oksijen atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Oksijen atomu Au(100) yüzeyi üzerindeki 3 bölgeye de bağlanabilmektedir. Oksijen atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki kararlı durum geometrileri Şekil 7.7’de görülmektedir.

Oksijen atomu yüzey atomunun $1,96 \text{ \AA}$ üzerinde kararlı bir davranış sergilemektedir. Bu noktada yüzey atomuna $-1,51 \text{ eV}$ enerji değeriyle bağlanır. Köprü konumunda ise en yakın Altın atomlarına uzaklığı eşittir ve $2,08 \text{ \AA}$ ’dur. Bu konumda yüzeye $-2,52 \text{ eV}$ enerji değeriyle bağlanır. Oksijen atomu 4’lü boşlukta iken yüzeye $-2,71 \text{ eV}$ değeriyle bağlanarak bu yüzey üzerindeki en kararlı geometrisine sahip olmaktadır. Ancak literatür göz önüne alındığında 4’lü boşluk ve köprü konumu için elde edilen adsorpsiyon enerjileri bu çalışmada elde edilen değerlerden oldukça farklı çıkmaktadır. Bunun sebebinin kesilim enerjisi ve k-nokta setleri için kullanılan değerlerin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir [154,155].



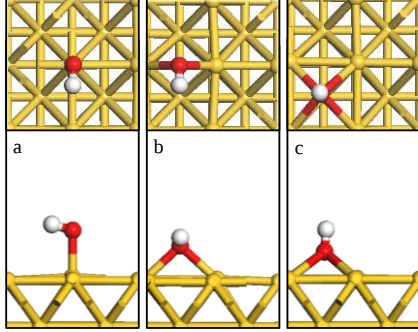
Şekil 7.7. Oksijen atomunun Au(100) yüzeyi üzerindeki kararlı durum geometrileri. a) atom üstü, b) köprü ve c) 4’lü boşluk.

7.2.4. $\cdot\text{OH}$ radikalinin Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

$\cdot\text{OH}$ radikali Au(100) yüzeyinde 3 adet minimum enerjili konfigürasyona sahiptir. Mümkün adsorpsiyon konfigürasyonları Şekil 7.8’ de görülmektedir.

$\cdot\text{OH}$ radikali yüzey atomlarına $1,61 \text{ \AA}$ mesafede $-2,19 \text{ eV}$ bağlanma enerjisiyle tutunurlar. Köprü konumunda ise en yakın komşulukta bulunan Altın atomlarına $2,24$ ve $2,25 \text{ \AA}$ uzaklıkta bulunmakta olup bu yüzey bölgesindeki bağlanma enerjisi $-2,11 \text{ eV}$ ’tur. Köprü bölgesi $\cdot\text{OH}$ radikali için en kararlı yüzey noktasıdır. $\cdot\text{OH}$ radikali 4’lü boşluk noktasına -

1,94 eV enerji değeriyle bağlanır ve kendisine en yakın yüzey atomlarına 2,40-2,65 Å arasında değişen mesafelerde konumlanır [155].



Şekil 7.8. $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(100) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b) Köprü ve c) 4'lü boşluk.

Çizelge 7.2'ye bakıldığında Au(100) yüzeyi üzerinde H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının adsorpsiyon enerjileri ile tutunma esnasında kendilerine en yakın Altın atomu arasındaki uzaklıklar verilmektedir. Çizelgede görülen d mesafesi, yüzeye tutunan atom ve radikallerin kendisine en yakın yüzey atomuna olan uzaklığını göstermektedir.

Çizelge 7.2. H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(100) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri ve ilgili enerjileri

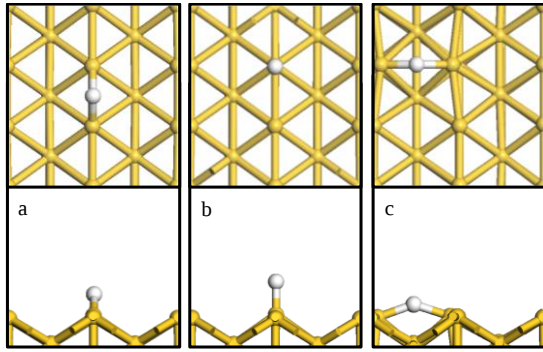
	Au(100)					
	Atom üstü		Köprü		4'lü boşluk	
	Uzak. (Å)	Ads. ener. (eV)	Uzak. (Å)	Ads. enerjisi	Uzaklık(Å)	Ads. enerjisi
H-Au	1,61	-1,94	1,78-1,78	-2,30	Kararsız	
B-Au	1,95	-2,82	1,99-1,99	-4,07	2,16-2,16	-5,42
O-Au	1,96	-1,51	2,08-2,08	-2,57	2,31-2,32 2,33-2,33	-2,71
$\cdot\text{OH}$ -Au	2,10	-1,61	2,24-2,25	-2,11	2,40-2,51 2,51-2,65	-1,94

7.3. H, B ve O Atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalinin Au(110) Yüzeyi Üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması

Hidrojen, bor, oksijen atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalinin Au(110) yüzeyi üzerinde bağlanabileceği 5 adet nokta bulunmaktadır. Bu bölgeler Şekil 6.7’de gösterilmiştir. Buna göre yüzeye bağlanma atom üstü, uzun köprü, kısa köprü, 3’lü ve 4’lü yüzey noktaları vasıtasıyla gerçekleşir.

7.3.1. H atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Hidrojen atomu Au(110) yüzeyinin atom üstü, kısa köprü ve uzun köprü konumlarına bağlanabilmektedir ve minimum enerjili geometrileri Şekil 7.8’de görülmektedir.



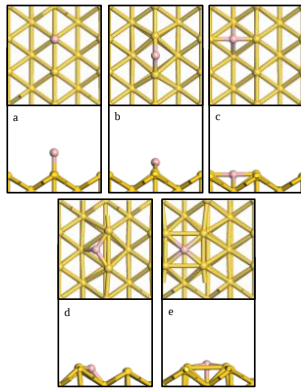
Şekil 7.9. H atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b) Kısa köprü ve c) Uzun köprü

Hidrojen atomu atom üstü konumdan $1,62 \text{ \AA}$ yükseklikte minimum enerjili konfigürasyonlardan birisine sahiptir. Bu anda $-2,07 \text{ eV}$ enerjiyle yüzeye tutunma gerçekleşir. Hidrojen aynı zamanda kısa ve uzun köprü konumlarında tutunabilir. Kısa köprü konumunda kendisine en yakın yüzey atomlarına uzaklığı $1,80 \text{ \AA}$ olan hidrojen atomu $-2,34 \text{ eV}$ bağlanma enerjisine sahiptir. Uzun köprü formasyonunda $1,86 \text{ \AA}$ ’a çıkan yüzey atomlarına olan uzaklık bağlanma enerjisinin $-1,98 \text{ eV}$ ’a düşmesine sebep olmaktadır.

7.3.2. B atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Bor atomu Au(110) yüzeyinin 5 aktif noktasının hepsine bağlanabilmektedir. Bu noktada çok zengin bir bağlanma davranışı sergiler. Mümkün yüzeye tutunma konfigürasyonları Şekil 7.10'da görülmektedir.

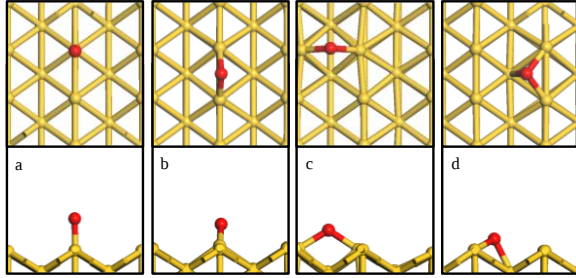
Bor atomu atom üstü konumun $1,95 \text{ \AA}$ mesafeye yerleşir ve bu konumda yüzey atomlarına $-2,73 \text{ eV}$ bağlanma enerjisiyle bağlıdır. Kısa köprü pozisyonunda ise kendisine en yakın Altın atomlarına $1,97 \text{ \AA}$ mesafede bulunan bor atomu yüzeye $-4,06 \text{ eV}$ enerji ile yüzeye tutunur. Uzun köprü pozisyonunda ise yüzey atomlarının yanı sıra 2 katmanda bulunan Altın atomlarına da bağlandığı görülmektedir. Yüzey ve 2. katman Altın atomlarına sırasıyla $2,08$ ve $2,19 \text{ \AA}$ mesafede bulunan bor atomu bu konuma $-4,85 \text{ eV}$ enerji değeriyle bağlanır. 3'lü boşluk pozisyonunda $-4,80 \text{ eV}$ bağlanma enerjisine sahip olan bor atomu yüzey atomlarına $2,03 \text{ \AA}$, ikinci katmanda bulunan Altın atomuna ise $2,05 \text{ \AA}$ uzaklıktadır. 4'lü boşluk konumunda tutunabilen bor atomu yüzey atomlarının konumunda değişime sebebiyet vermektedir. Kısa köprü pozisyonunu oluşturan komşu Altın atomları arasındaki uzaklık ferahlamış yüzeyde $2,96 \text{ \AA}$ iken bor atomunun bağlanmasıyla meydana gelen yüzey deformasyonu sonucu $2,88 \text{ \AA}$ 'a düşmektedir. Uzun köprü konumunu oluşturan Altın atomları arasındaki mesafe ise $4,19 \text{ \AA}$ 'dan $3,41 \text{ \AA}$ 'a düşmektedir. 4'lü boşluk geometrisinde kendisine en yakın 4 Altın atomuna $2,24$ ila $2,26 \text{ \AA}$ olmak üzere değişik uzaklıklarda bulunan bor atomu izdüşümündeki 2. katman Altın atomuna ise $2,19 \text{ \AA}$ uzaklıkta bulunmaktadır.



Şekil 7.10. B atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b) Kısa köprü ve c) Uzun köprü, d) 3'lü boşluk ve e) 4'lü boşluk.

7.3.3. O atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Oksijen atomu Au(110) yüzeyi üzerindeki 5 aktif noktanın 4'ünde bağlanma davranışı sergiler. Oksijen atomunun bu yüzey üzerindeki mümkün bağlanma geometrileri Şekil 7.11'de görülmektedir.

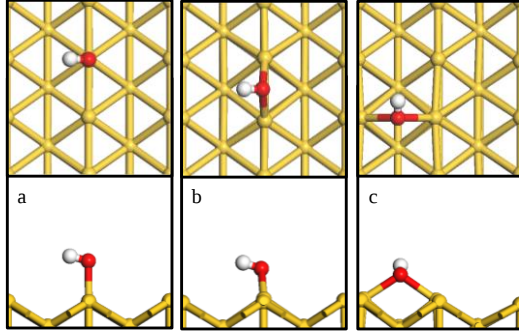


Şekil 7.11. O atomunun Au(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b) Kısa köprü ve c) Uzun köprü, d) 3'lü boşluk.

Oksijen atomunun yüzeyde yerleşebileceği ilk potansiyel minimum nokta atom üstü konumdur. 1,95 Å uzaklıkta bu konuma yerleşen oksijen atomu -1,77 eV'luk enerjiyle yüzey atomlarına bağlanır. Kısa köprü pozisyonunda kendisine en yakın Altın atomlarına 2,08 Å uzaklıkta bulunan oksijen atomunu bu konumdan sökmek için -2,71 eV'luk enerji gerekmektedir. Uzun köprü pozisyonundaki minimum enerjili konfigürasyonu en yakın altın atomlarına 2,12 Å uzaklıktadır ve bağlanma enerjisi -2,55 eV'tur. 3'lü boşluk konumunda yüzey atomlarına uzaklığı 2,14 Å, ikinci katmandaki Altın atomuna olan uzaklığı 2,33 Å olan oksijen atomu bu aktif bölgeye -2,84 eV bağlanma enerjisiyle bağlıdır. 4' lü boşlukta ise bor atomunun aksine kararlı bir yerleşim göstermemektedir.

7.3.4. ·OH radikalının Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

·OH radikali Au(110) yüzeyinde bulunan 5 aktif noktanın sadece 3 tanesine bağlanabilmektedir. ·OH radikalının Au(110) yüzeyinde sahip olabileceği konfigürasyonlar Şekil 7.12' de görülmektedir.



Şekil 7.12. OH radikalinin Au(110) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) atom üstü, b)Kısa köprü ve c)Uzun köprü.

Atom üstü konumda minimum enerjili konfigürasyona sahip olan $\cdot\text{OH}$ radikali yüzeyden 2,10 Å uzaklığa yerleşir ve yüzey atomuna -1,87 eV enerjiyle tutunur. Kısa köprü pozisyonundaki tutunma konfigürasyonunda ise en yakın komşu Altın atomlarına 2,24 ve 2,25 Å uzaklıkta bulunan $\cdot\text{OH}$ radikali -2,28 eV enerjiyle yüzeye tutunur. Son olarak uzun köprü bölgesine bağlanabilen $\cdot\text{OH}$ radikali komşu Altın atomlarına 2,30 Å uzaklıkta bulunurken -2,13 eV enerjiyle bu konuma bağlanır.

Çizelge 7.3. H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalinin Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri ve ilgili enerjileri

	Au(110)									
	Atom üstü		Kısa Köprü		Uzun Köprü		3'lü Boşluk		4'lü boşluk	
	d (Å)	Ads. ener. (eV)	d (Å)	Ads. ener.	d (Å)	Ads. ener.	d (Å)	Ads. ener.	d (Å)	Ads. enerj.
H	1,62	-2,07	1,80-1,80	-2,34	1,86-1,86	-1,98	Kararsız		Kararsız	
B	1,95	-2,73	1,97-1,97	-4,06	2,08-2,08-2,19-2,19	-4,85	2,03-2,03-2,05	-4,80	2,24-2,25-2,25-2,26-2,19	-4,58
O	1,95	-1,77	2,08-2,08	-2,71	2,12-2,12	-2,55	2,14-2,14-2,33	-2,85	Kararsız	
$\cdot\text{OH}$	2,10	-1,87	2,24-2,25	-2,28	2,30-2,30	-2,13	Kararsız		Kararsız	

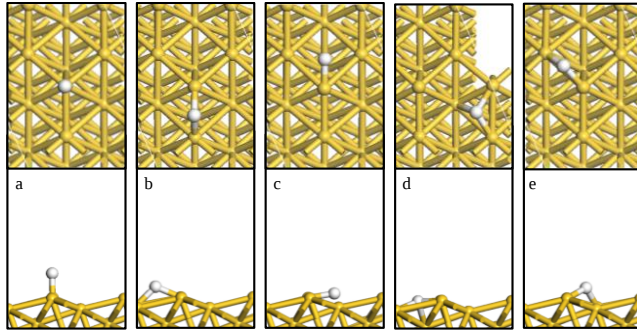
7.4. H, B ve O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalinin Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Au(210) yüzeyi, daha önce de belirtildiği gibi diğer düşük indeksli yüzeylere göre oldukça karmaşıktır ve mümkün 6 adet bağlama bölgesine sahiptir. Bu bölgelerden ilk ikisi atom üstü ve köprü konumlardır. Diğer adsorpsiyon bölgeleri ise (210) yüzeyini oluşturan (100)

ve (110) yüzeylerinin aktif noktalar. Bu aktif noktalar bir araya gelerek 2 ve 3-katlı simetriye sahip bölgeler oluşturmuşlardır. Au(210) yüzeyinin mümkün adsorpsiyon bölgeleri şekil 6.8’ de gösterilmektedir.

7.4.1. H atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Hidrojen atomu Au(210) yüzeyindeki 6 aktif bölgenin 5’ine tutunabilmektedir. Hidrojen atomunun Au(210) yüzeyi üzerine bağlanabileceği mümkün bölgeler Şekil 7.13’de görülmektedir.



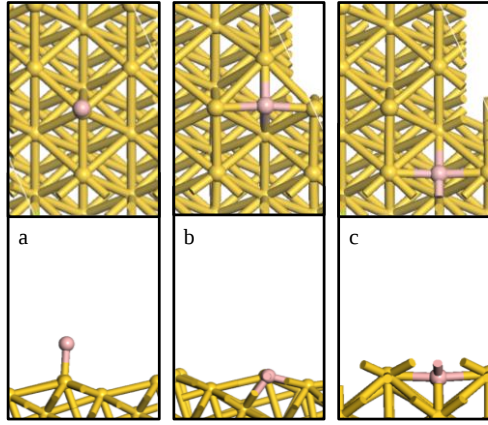
Şekil 7.13. H atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) Atom üstü, b) c noktası, c) d noktası, d) e noktası ve e) f noktası.

Hidrojen atomu, atom üstü bölgeye (Şekil 6.8’deki a yüzey noktası) yüzey atomundan 1,61 Å yükseklikte ve -1,90 eV enerjiyle tutunma davranışı gösterir. Köprü pozisyonunda (b) hidrojen atomu herhangi bir minimuma sahip değildir. Yüzey atomu ile . Katmanda bulunan atom arasında yer alan c minimum enerjili bölgesi hidrojen atomu için kararlı bir bağlanma merkezidir. Bu bölgede tutunma esnasında hidrojen atomu yüzey ve 2. Katman atomundan sırasıyla 1,77 Å uzaklıktadır. Bağlanma enerjisi ile -2,13 eV’ dur. Yüzey atomu ile kendisine en yakın 2 adet 2. Katman atomu arasındaki üçgen tutunma bölgesi olarak adlandırılan d bölgesi hidrojen atomu için mümkün bir bağlanma bölgesidir. Bu noktada hidrojen atomu yüzey atomuna 1,70 Å, ikinci katman atomlarıyla sırasıyla 2,25 Å ve 2,30 Å mesafededir. Bağlanma enerjisi ise -1,94 eV’ dur. e bölgesi ise 1. 2. ve 3. katman atomlarının birlikte oluşturduğu düzlemsel üçgen bölgedir ve hidrojen atomu bu bölgeye -2,01 eV bağlanma enerjisiyle yerleşir. Bu esnada 1. 2. ve 3. katman atomlarına sırasıyla 1,83, 1,82 ve 2,06 Å uzaklıktadır. Hidrojen atomunun yüzeye tutunabileceği son bağlanma bölgesi olan f noktası ise c noktasına benzer bir şekilde 1. ve 2. Katman atomları arasındaki bağ üzerinde bulunur. Ancak yapılan hesaplamalar c bölgesindeki Au-Au bağ

uzunluğunun (2,91 Å) f bölgesindeki Au-Au bağ uzunluğundan (2,88 Å) farklı olması sebebiyle bu iki bölgenin farklı bağlanma davranışına sebep olabileceği düşünülmüştür. Hidrojen atomunun f bölgesinde bağlanma enerjisi ise -2,20 eV ve kendisine en yakın yüzey ve 2. katman atomlarıyla yaptığı bağların uzunlukları birbirine eşit ve 1,78 Å'dur.

7.4.2. B atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Yapılan hesaplamalar, Bor atomunun Au(210) yüzeyi üzerinde sadece 3 aktif bölgeye bağlandığını göstermiştir. Bor atomunun bağlandığı aktif bölgeler Şekil 7.14'de gösterilmiştir.

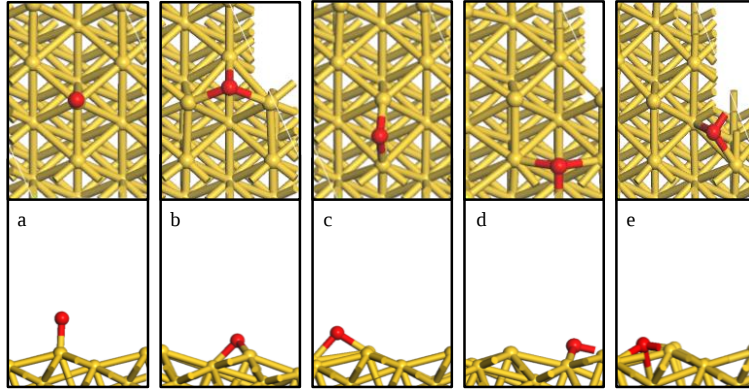


Şekil 7.14. B atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) Atom üstü bölge, b) Köprü bölgesi, c) d bölgesi.

Bor atomu yüzey atomu üzerinde minimum enerjili konfigürasyona sahiptir. Atom üstü konumdan itibaren 1,94 Å mesafeye yerleşen bor atomu bu konuma -2,78 eV enerjiyle bağlanma davranışı sergilemiştir. Köprü konumu olarak adlandırılan iki yüzey atomu arasındaki doğrusal bölgeye de bağlanabilen bor atomu kendisine en yakın yüzey atomlarına 2,09 Å uzaklıkta olup bağlanma enerjisi -4,91 eV değerine sahip olmaktadır. D bölgesi ise bor atomunun yerleştiği son bölgedir. Bu aktif bölgeye -4,99 eV bağlanma enerjisiyle yerleşen bor atomu kendisine en yakın yüzey atomuna 2,11 Å, 2. Katman atomlarına ise 2,15 Å'luk eşit uzunlukta 2 bağ yapmaktadır.

7.4.3 O atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Hesaplamalar, oksijen atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki 5 bölgede bağlanma davranışı sergilediğini göstermiştir. Oksijen atomunun bağlandığı aktif bölgeler Şekil 7.15’de gösterilmiştir.

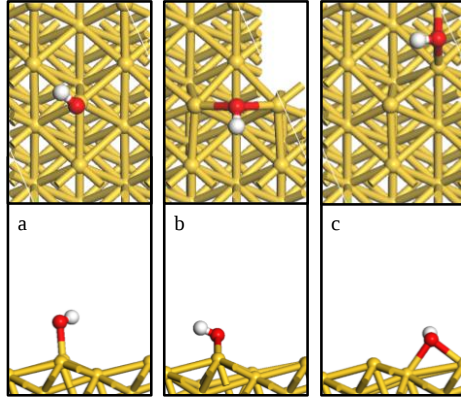


Şekil 7.15. O atomunun Au(210) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) Atom üstü bölge, b) Köprü bölgesi, c) c bölgesi, d) d bölgesi ve e) e bölgesi

Oksijen atomu -1,56 eV bağlanma enerjisiyle yüzey atomundan 1,94 Å mesafede yüzeye tutunmaktadır. Benzer şekilde iki yüzey atomunu birleştiren köprü pozisyonuna da bağlanabilen oksijen atomu kendisine en yakın 2 yüzey atomuna ve 2. katman atomuna sırasıyla 2,21 Å, 2,22 Å ve 2,19 Å uzaklıkta denge konumuna sahiptir. C konumu da oksijen atomu için bir minimuma sahiptir. Bu konumda atomun kendisine komşu yüzey ve 2. Katman atomlarına uzaklığı sırasıyla 2,06 Å ve 2,09 Å olarak gerçekleşmektedir. Bağlanma enerjisi -1,96 eV olarak elde edilmiştir. D konumunda ise oksijen atomu 1 adet yüzey atomuna ve 2 adet ikinci katman atomuna bağlıdır. Bu esnada bağlanma enerjisi -2,45 eV olup yüzey ve 2. katman atomlarına uzaklığı sırasıyla 2,12 Å, 2,26 Å ve 2,28 Å’ dur. e pozisyonu da oksijen atomu için bir minimum oluşturmaktadır. Bu noktada 1. 2. ve 3. Katman atomlarına aynı anda bağlanmaktadır. Bağlanma durumunda 1. 2. ve 3. Katman atomlarına sırasıyla 2,14, 2,15 ve 2,30 Å uzaklıkta olan oksijen atomu bu noktaya -2,54 eV bağlanma enerjisi ile yerleşir.

7.4.4 $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(110) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Hesaplamalar, $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(210) yüzeyi üzerindeki 3 bölgede bağlanma davranışı sergilediğini göstermiştir. $\cdot\text{OH}$ radikalının bağlandığı aktif bölgeler Şekil 7.16’de gösterilmiştir.



Şekil 7.16. OH radikalının Au(210) yüzeyi üzerindeki minimum enerjili konfigürasyonları. a) Atom üstü bölge, b) Köprü bölgesi, c) c bölgesi.

$\cdot\text{OH}$ radikali Au(210) yüzey atomlarına 2,07 Å mesafede, -1,76 eV bağlanma enerjisiyle bağlanır. İki yüzey atomu arasındaki aktif bölge olan köprü bölgesi -1,99 eV bağlanma enerjisiyle $\cdot\text{OH}$ radikalını yüzeyde tutmaktadır. Bu pozisyonda oksijen atomu ile yüzey atomları arasındaki mesafe 2,31 Å’ dur. $\cdot\text{OH}$ radikali, birinci ve ikinci katman atomlarını birleştiren bağ doğrultusunda yer alan c bölgesi üzerinde de bir minimuma sahiptir. Oksijen atomunun en yakın komşu altın atomlarına uzaklığının 2,21 ve 2,31 Å olduğu bu konfigürasyonun bağlanma enerjisi ise -2,06 eV olarak elde edilmiştir.

Çizelge 7.4 H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikalının Au(210) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri ve ilgili enerjileri.

	Au(210)											
	At. üstü (a)		Köprü (b)		c		d		e		f	
	d (Å)	Ads ener (eV)	d (Å)	Ads ener (eV)	d (Å)	Ads ener (eV)	d (Å)	Ads ener (eV)	d (Å)	Ads ener (eV)	d (Å)	Ads ener (eV)
H-Au	1,61	-1,90	-	-	1,77-1,77	-2,13	1,70-2,25-2,30	-1,94	1,83-1,82-2,06	-2,01	1,78-1,78	-2,20
B-Au	1,94	-2,78	2,09-2,09	-4,91	-	-	2,11-2,15-2,15	-4,99	-	-	-	-
O-Au	1,94	-1,56	2,21-2,19	-2,06	2,06-2,09	-1,96	2,12-2,26-2,28	-2,45	2,14-2,15-2,30	-2,54	-	-
$\cdot\text{OH}$ -Au	2,07	-1,76	2,31-2,31	-1,99	2,21-2,31	-2,06	-	-	-	-	-	-

8. NaBH_4 VE LiBH_4 HİDROLİZ REAKSİYONUNUN ALTIN YÜZEYLERİ ÜZERİNDE İNCELENMESİ

Bilindiği gibi reaksiyon ortamında zaman içerisinde oluşan ara durum molekülleri katalizör yüzeyleriyle etkileşirler. Molekülün ve yüzeyin elektronik yapısına bağlı olarak değişebilen bu bağlanma biçimi katalizörün aktifliğiyle yakından ilişkilidir. Bu bölümde ilk olarak reaksiyonun içerdiği ara durum moleküllerinin yüzeyler üzerindeki bağlanma mekanizması incelenecektir.

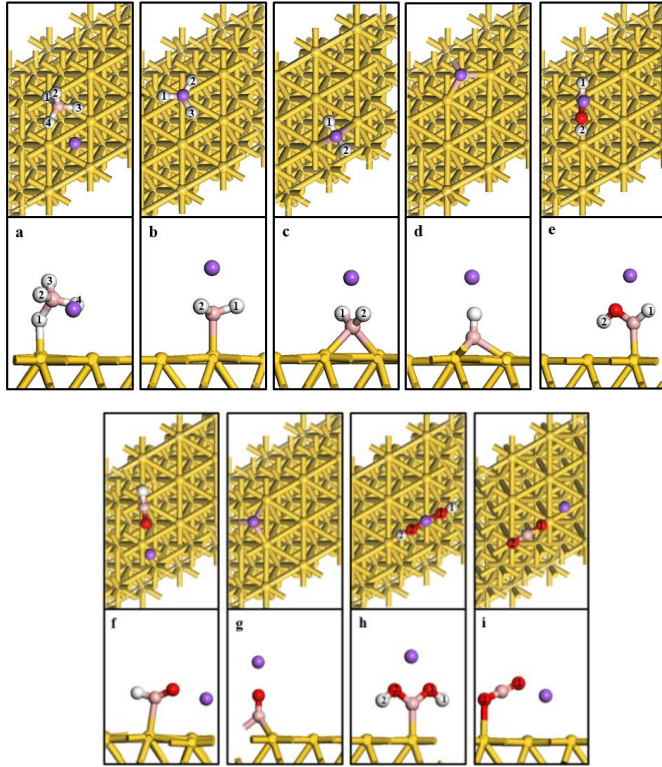
Bağlanma mekanizması incelenirken ve reaksiyon ara durumları kısmen veya bütün olarak yüzeylerle etkileştiğinde Na-B şeklinde gösterilebilecek temel ara durum moleküllerinin sadece yüzey atomlarıyla etkileşmeleri sağlanmıştır. Bunun sebebi, reaksiyon ortamı içerisinde bulunan bu moleküllerin sitokiyometrik katsayısının su moleküllerine göre daha az olması, bu sebeple yüzeyler ile etkileşmeler esnasında yatay etkileşmeler sebebiyle bu moleküllerin yüzeye zayıf şekilde etkileşme olasılıklarının artma olasılığının olmasıdır. Ayrıca, bulk yapıları fcc kristali şeklinde olan geçiş metallerinin yüzey atomlarının koordinasyon sayıları (KS) $\text{Au}(111)$ (KS=8) $>$ $\text{Au}(100)$ (KS=7) $>$ $\text{Au}(110)$ (KS=6) $>$ $\text{Au}(210)$ (KS=5) şeklinde azalma göstermektedir [140]. Reaksiyonun Na-B şeklinde gösterilebilecek ara durumlarının atom üstü konumlarındaki minimum enerjili bölgelerinde bağlanma davranışlarının incelenme amacının bir diğer sebebi de budur.

O halde yüzeylerinin reaksiyon enerji diyagramına etkisini gözlemlemeden önce temel Na-B moleküllerinin yüzeyler üzerindeki bağlanma mekanizmalarını incelemek reaksiyonu anlamak açısından oldukça faydalı olacaktır.

8.1. Na-B yapılarının Altın Yüzeyleri Üzerindeki Bağlanma Mekanizması

8.1.1. Na-B yapılarının $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması

Na-B yapılarının Altın yüzeyleri üzerindeki bağlanma mekanizmaları incelenirken, başlangıç geometrilerinin verilmesi noktasında Şekil 5.1' de verilen gaz fazı konfigürasyonları temel alınmıştır. Temel ara durum moleküllerinin $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları Şekil 8.1'de gösterilmiştir.



Şekil 8.1. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin $\text{Au}(111)$ yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) NaBH_4 , b) NaBH_3 , c) NaBH_2 , d) NaBH , e) NaHBOH , f) NaOBH , g) NaOB , h) $\text{NaB}(\text{OH})_2$, i) NaBO_2 .

NaBH_4 molekülü $\text{Au}(111)$ yüzeyinin atom üstü konumuna bağlanabilmektedir. Bu konfigürasyonda $-0,87$ eV enerjiyle yüzeye bağlanan 1 numaralı hidrojen atomu yüzeyden $1,87$ Å uzaklıktadır. Ayrıca yine aynı hidrojen atomu ile bor atomu arasındaki bağ uzunluğu $1,31$ Å olarak tespit edilmiştir. Molekülün gaz fazındaki bağ uzunluğuna göre ($1,20$ Å) meydana gelen $0,11$ Å' luk uzama molekülün yüzey tarafından uyarılmasına işaretler. Ayrıca Na ve B atomları arasındaki uzaklıkta Na atomunun aynı zamanda yüzeyle etkileşmesi sonucu $0,32$ Å kadar artış gözlemlenmiştir.

NaBH_3 molekülünün atom üstü konumda $-1,79$ eV enerjili minimumu mevcuttur. Bu esnada B-H bağ uzunlukları gaz fazına göre $0,03$ Å artarak $1,23$ Å değerine ulaşarak yüzey üzerinde az da olsa uyarılmanın varlığına işaret etmektedir. Na ve B atomu arasındaki uzaklık $2,51$ Å olan gaz fazı mesafesine göre azalarak $2,19$ Å değerine azalmıştır. Bu konumda B ile Au atomu arasındaki uzaklık $2,29$ Å olarak tespit edilmiştir.

NaBH_2 molekülü ise gaz fazı konfigürasyonunu ancak köprü konumuna bağlandığında göstermektedir. Belirtilen konuma bağlanma enerjisi $-2,55$ eV' tur. Bu geometride bor

atomu kendisine en yakın Altın atomlarına 2,17 Å denge konumu uzaklığına sahiptir. Bor ve hidrojen atomları arasındaki molekül içi bağ uzunlukları ise gaz fazı uzunluğu olan 1,24 Å' dan 1,23 Å' a gerilemiştir. Yani söz konusu B-H bağları daha da kuvvetli hale gelmiştir. Bu sonuç NaBH₂ molekülünün köprü konumunda yüzey tarafından uyarılmadığına işaret etmektedir. Sodyum ve bor atomları arasındaki uzaklık ise bu konumda gaz fazına göre azalarak 2,55 Å değerine gerilemiştir.

NaBH molekülü ise gaz fazı konfigürasyonuna yüzeyin fcc veya hcp bölgesinde -4,01 eV enerji ile sahip olmaktadır. Bu iki bölge NaBH molekülünü eşit şiddette yüzeye bağlamaktadır. Bu geometride B-H bağ uzunluğu 1,21 Å olarak tespit edilmiştir. Na ve H atomları arasındaki uzaklık ise 1,93 Å'dur. Bor atomları ise kendisine en yakın komşu yüzey atomlarına 2,12 Å' luk eşit mesafede konumlanmıştır.

NaHBOH molekülü atom üstü konuma, iki yüzey atomunu birleştiren doğrultuya paralel olarak -3,25 eV ile bağlanmaktadır. Bu esnada Au-B, B-H1, B-O ve O-H2 bağlarının uzunluğu 2,05 Å, 1,23 Å, 1,39 Å ve 1,00 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre atom üstü konumda B-H1 (gaz fazı değeri 1,31 Å) ve B-O (gaz fazı değeri 1,42 Å) arasındaki bağ uzunluklarının kısaldığı, O-H2 (gaz fazı değeri 0,97 Å) bağının ise uzadığı görülmüştür. Bu değerler yardımıyla, Au(111) yüzeyinin atom üstü konumunun sadece O-H2 bağını uyardığı belirlenmiştir.

NaOBH molekülü de atom üstü konum üzerinde -3,07 eV minimum enerjiye sahip bir geometriye sahiptir. Bu bölge üzerinde B-Au, B-H, B-O ve O-Na bağ uzunlukları sırasıyla 2,33 Å, 1,19 Å, 1,25 Å ve 2,21 Å' dur. Bu değerler molekül içi B-H (gaz fazı değeri 1,17 Å) ve B-O (gaz fazı değeri 1,21 Å) bağlarının gaz fazına göre artarak uyarıldığı anlamına gelmektedir.

NaOB molekülü Au(111) yüzeyi üzerinde fcc ve hcp bölgelerinde -2,20 eV enerjili minimuma sahiptir ve bu iki nokta bağlanma konfigürasyonu olarak benzer özellikler göstermektedir. Bu bölgeler üzerinde molekül içi B-O ve Na-O atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1,26 Å ve 2,04 Å olarak tespit edilmiştir. Molekülün yüzeye bağlandığı bor atomu ile kendisine en yakın Altın atomları arasındaki bağ uzunlukları birbirine eşittir ve 2,23 Å uzunluğundadır. B-O bağı göz önüne alındığında yüzey üzerinde

uzunluğunun gaz fazı olan 1,25 Å değeri göz önüne alındığında kısmen de olsa uzadığı görülmüştür.

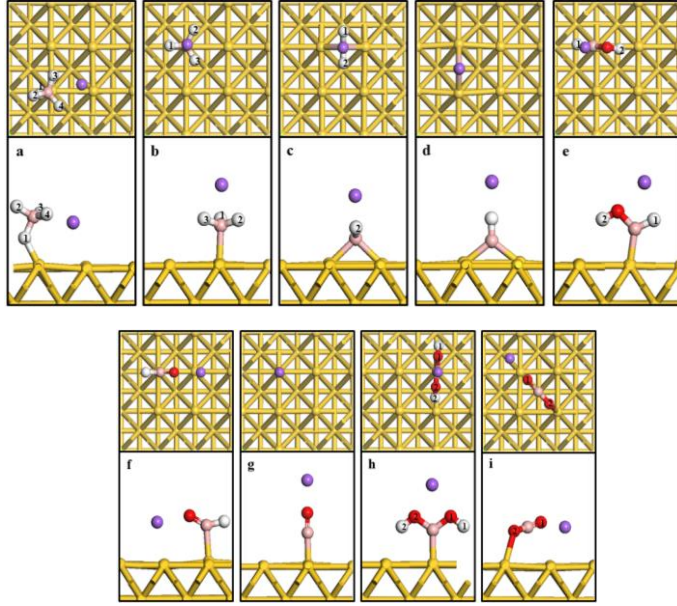
NaB(OH)₂ molekülü yüzeye -2,97 eV enerjiyle bor atomu vasıtasıyla atom üstü konuma 2,07 Å mesafede bağlanabilmektedir. Bu konumda B-O1, B-O2, O1-H1, O2-H2, Na-B bağ uzunlukları sırasıyla 1,40 Å, 1,40 Å, 0,99 Å, 0,99 Å ve 2,68 Å olarak tespit edilmiştir. Gaz faz uzunlukları ile karşılaştırıldığında birbirine eşit B-O bağlarının 1,42 Å değerine göre kısaldığı, O-H bağlarının ise 0,97 Å değerine göre uzadığı görülmektedir. O halde O-H bağları Au(111) yüzeyi üzerinde uyarılmaktadır.

Reaksiyonun ürün moleküllerinden birisi olan NaBO₂ molekülü Au(111) yüzeyi üzerinde atom üstü konumda Na atomuna en uzak O2 atomu vasıtasıyla bağlanmaktadır. Bu durumda O atomu yüzey atomundan 2,38 Å uzaklıkta denge konumuna sahiptir. B-O1, B-O2 ve Na-O1 atomları arasındaki uzaklık sırasıyla 1,26 Å, 1,28 Å ve 2,14 Å olarak elde edilmiştir. B-O2 atomları arasındaki mesafe yüzey üzerinde 0,02 Å daha uzun olarak ölçülmüştür. Buna paralel olarak Na-O1 arası uzaklıkta artma sergilemiştir.

8.1.2. Na-B yapılarının Au(100) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması

Temel ara durum moleküllerinin Au(100) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları Şekil 8.2’de gösterilmiştir.

NaBH₄ molekülü gaz faz konfigürasyonunda Na atomuna en uzak hidrojen atomu vasıtasıyla -1,02 eV enerjiyle Au(100) yüzeyine bağlanır. Bağlanma geometrisinde molekülü yüzeye bağlayan hidrojen atomu ile bor atomu arasındaki mesafe 1,33 Å olarak tespit edilmiştir. Bu bağ uzunluğu aynı molekülün Au(111) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonuna benzerlik göstermektedir. Gaz fazı bağ uzunluğu göz önüne alındığında B-H1 bağının 0,12 Å uzadığını söylenebilir. Aynı zamanda yüzeye bağlanan hidrojen atomu yüzeyden 1,82 Å uzaklıktadır. B-H2, B-H3 ve B-H4 bağları ise 1,22-1,21 Å aralığında değişmektedir.



Şekil 8.2. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin $\text{Au}(100)$ yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) NaBH_4 , b) NaBH_3 , c) NaBH_2 , d) NaBH , e) NaHBOH , f) NaOBH , g) NaOB , h) $\text{NaB}(\text{OH})_2$, i) NaBO_2 .

NaBH_3 molekülü gaz fazı konfigürasyona $\text{Au}(100)$ yüzeyinin atom üstü konumunda sahip olarak $-1,85$ eV bağlanma enerjisiyle tutunabilmektedir. Bu esnada B-H bağları birbirine eşit ve $1,23$ Å' dur. Bor atomu ile yüzeyde bağlandığı Altın atomu arasındaki uzaklık ise $2,17$ Å' dur. B-H bağları gaz fazı değerlerine göre $0,03$ Å uzamıştır ve bu durum NaBH_3 molekülünün $\text{Au}(100)$ yüzeyi tarafından uyarıldığını göstermektedir.

NaBH_2 molekülünün $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerinde gaz fazı konfigürasyonunu koruyarak yerleşebileceği ilk potansiyel minimumu $-2,95$ eV ile bağlandığı köprü konumudur. Bu konfigürasyonda bor atomu ile 2 hidrojen atomu arasındaki mesafe birbirine eşit ve $1,23$ Å' dur. Bu değer gaz fazı değerine göre dikkate değer bir değişim göstermemiştir. Bor atomu ile yüzey atomları arasındaki mesafe de birbirine eşit ve $2,14$ Å değerindedir.

NaBH molekülü yüzey üzerinde ilk olarak $-6,19$ eV bağlanma enerjisiyle köprü konumuna yerleşir. Bu konumda B-H bağı arasındaki mesafe yapılan hesaplamalar sonucunda $1,22$ Å olarak tespit edilmiştir. Bu değer B-H bağının yüzey tarafından uyarılmadığını göstermektedir. Buna ek olarak bor atomu bağ yaptığı iki yüzey atomuyla $2,04$ Å' luk eşit uzunlukta iki bağ yapmaktadır. Na ve H atomları arasındaki uzaklık gaz fazına göre $2,49$ Å değerinden $2,04$ Å değerine düşmüştür.

NaHBOH molekülü atom üstü pozisyonunda 2,03 Å yükseklikte -3.46 eV enerjiyle bağlanma davranışı sergilemiştir. Molekül içi B-H1, B-O, O-H2 ve Na-B bağ uzunlukları sırasıyla 1,23 Å, 1,39 Å, 0,99 Å ve 2,61 Å değerlerine sahiptir. B-H1 bağının gaz fazı değeri olan 1,31 Å göze alındığında yüzey üzerinde ciddi anlamda kısaldığı, O-H2 bağının ise kısmen uzadığı görülmektedir.

NaOBH molekülü atom üstü konumda 2,27 Å uzunluktaki B-Au bağı vasıtasıyla -3,07 eV bağlanma enerjisiyle dengede durmaktadır. Bu konumunda B-H, B-O, ve Na-O molekül içi bağlarının uzunlukları 1,20 Å, 1,26 Å ve 2,19 Å değerlerine sahiptir. Gaz fazı değerleri göz önüne alındığında yüzey üzerinde B-H bağının 0,03 Å uzadığı görülmektedir.

NaOB molekülü de benzer şekilde atom üstü konumda gaz faz konfigürasyonunda lineer bir şekilde bor atomu tarafından yüzey atomundan 2,00 Å mesafede ve -1,96 eV enerjiyle bağlanabilmektedir. B-O bağının gaz fazı değerinden 0,01 Å küçülerek 1,24 Å değerine küçülmesi molekül içi bağların Au(100) yüzeyi üzerinde uyarılmadığını göstermektedir. Na-O bağı ise gaz fazına göre çok az bir artış göstererek 2,04 Å değerini almıştır.

Hidroksiborat yapısına sahip NaB(OH)₂ molekülü atom üstü konuma -3,25 eV bağlanma enerjisiyle bor atomu vasıtasıyla yüzey atomundan 2,05 Å mesafede bağlanmaktadır. Au(111) yüzeyinde olduğu gibi molekül içi B-O bağlarında kısalma gözlemlenmiş, O-H bağlarında ise kısmen artış tespit edilmiştir. Na-B uzaklığı ise yüzeye bağlı durumunda kısmen de olsa azalma sergilemiştir.

NaBO₂ molekülü Au(111) yüzeyine benzer şekilde atom üstü konuma -1,20 eV bağlanma enerjisiyle bağlanmaktadır. Molekül içi B-O1, B-O2 ve Na-O1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,27 Å, 1,27 Å ve 2,17 Å uzunluğundadır. Bağlanma geometrisi göz önüne alındığında oksijen atomu ve yüzey atomu arasında 2,34 Å uzunluğuna sahip bağ bulunmaktadır.

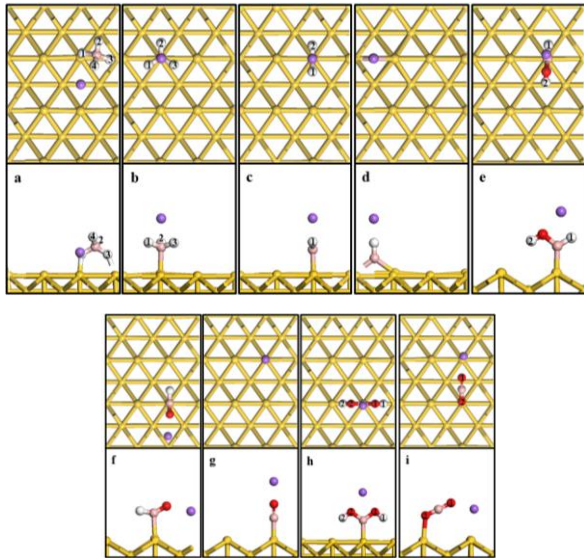
8.1.3. Na-B yapılarının Au(110) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması

Temel ara durum moleküllerinin Au(100) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları Şekil 8.3’de gösterilmiştir.

NaBH_4 molekülü $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerinde $\text{Au}(111)$ ve $\text{Au}(100)$ yüzeylerinin aksine iki adet hidrojen atomu vasıtasıyla -1,46 eV enerjiyle yüzeye bağlanmaktadır. Yüzey üzerinde B-H1, B-H2, B-H3 ve B-H4 molekül içi bağları sırasıyla 1,30 Å, 1,22 Å, 1,28 Å ve 1,20 Å uzunluğundadır. Özellikle B-H1 ve B-H3 bağları diğer yüzeylere benzer şekilde yüzeye etkileştikleri için gaz fazı uzunluklarına (1,24 Å) göre ciddi anlamda artış göstermiştir yani yüzey tarafından uyarılmışlardır. H1 ve H3 atomlarının bağlandıkları yüzey atomlarına olan uzaklıklar ise sırasıyla 1,85 Å ve 1,89 Å' dur. Na ve B atomları arasındaki mesafe ise 0,44 Å artarak 2,74 Å değerini almıştır.

NaBH_3 molekülü ise gaz fazı konfigürasyonunu atom üstü konumda koruyabilmektedir. Bu durumda -2,00 eV bağlanma enerjisiyle yüzeye bağlanan molekül, içsel B-H1, B-H2 ve B-H3 bağ uzunlukları 1,23 Å değerini almıştır. Bu değer gaz fazına göre 0,03 Å daha uzundur. Burada yüzey tarafından bağ uyarılması söz konusudur. B-Au ve Na-B bağ uzunlukları ise sırasıyla 2,16 Å ve 2,30 Å değerine sahiptir.

NaBH_2 molekülünün de benzer şekilde yüzeyde sahip olduğu ilk potansiyel minimum bölgesi -2,27 eV enerjiyle bağlandığı atom üstü konumdur. Bu konfigürasyon molekül içi bağların gaz fazı konfigürasyonuna göre (1,24 Å) bir miktar kısalarak 1,22 Å değerine azalmıştır. B-Au ve Na-B mesafeleri ise sırasıyla 2,01 Å ve 2,52 Å değerine sahiptir.



Şekil 8.3. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin $\text{Au}(110)$ yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) NaBH_4 , b) NaBH_3 , c) NaBH_2 , d) NaBH , e) NaHBOH , f) NaOBH , g) NaOB , h) NaB(OH)_2 , i) NaBO_2 .

NaBH molekülü Au(110) yüzeyi üzerinde tutunan diğer moleküllerden farklı olarak köprü konumunda -3,81 eV enerjiyle yüzeye tutunabilmektedir. Bu bağlanma geometrisinde B-H bağının değeri 1,22 Å olup gaz fazına göre değişmemiştir. B-Au1, B-Au2 ve Na-H mesafeleri ise sırasıyla 2,03 Å, 2,03 Å ve 1,94 Å olarak tespit edilmiştir.

Atom üstü konum NaBHOH molekülünün -3,63 eV' luk bağlanma enerjisiyle tutunabileceği ilk çekici bölge olup bu durumda molekül içi B-H1, B-O ve O-H2 bağlarının uzunlukları sırasıyla 1,23 Å, 1,40 Å ve 0,98 Å olarak tespit edilmiştir. Bu değerler göstermiştir ki NaHBOH molekülü yüzeyde sahip olduğu ilk potansiyel minimum üzerinde uyarılmamıştır. Bu geometride B-Au ve Na-B bağ uzunlukları ise sırasıyla 2,03 Å ve 2,59 Å değerlerine sahiptir.

NaOBH molekülünün -3,16 eV enerjiyle bağlandığı atom üstü pozisyonundaki minimumun enerjili konfigürasyonunda molekül içi B-H ve B-O bağlarının uzunlukları 1,20 Å ve 1,26 Å olarak tespit edilmiştir. Gaz fazında B-H bağının 1,17 Å olduğu düşünüldüğünde bu bağın bir miktar uyarıldığı görülmektedir. Na-O ve Au-B bağları ise 2,15 Å ve 2,24 Å olarak belirlenmiştir.

Atom üstü konumda bir minimuma sahip olan NaOB molekülü 1,24 Å' luk molekül içi bağ uzunluğuna sahiptir ve bu konuma -2,16 eV bağlanma enerjisiyle bağlanmaktadır. Bu değer 1,25 Å olan gaz fazı bağ uzunluğundan küçük olması her molekülün yüzey tarafından bu konumda uyarılmadığı anlamına gelmektedir. Na-O ve Au-B bağ mesafeleri ise sırasıyla 2,04 Å ve 2,00 Å olarak elde edilmiştir.

NaB(OH)₂ molekülü atom üstü konumda bağlı durumdayken molekül içi B-O1, B-O2, O1-H1 ve O2-H2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,40 Å, 1,40 Å, 0,98 Å ve 0,98 Å olarak tespit edilmiştir. Atom üstü konuma -3,30 eV enerjiyle tutunan NaB(OH)₂ molekülünün molekül içi bağlarının uyarılmadığı anlamına gelmektedir. Na-B ve B-Au bağ uzunlukları ise 2,69 Å ve 2,05 Å olarak tespit edilmiştir.

Son olarak ürün molekülü NaBO₂ ise gaz fazı konfigürasyonunda Na atomuna daha uzak olan O atomu tarafından yüzeyin atom üstü bölgesine -1,25 eV enerjiyle bağlanmıştır. Molekül içi B-O1 ve B-O2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,26 Å ve 1,28 Å olarak elde edilmiştir. Gaz fazı konfigürasyonu dikkate alındığında B-O2 bağının 0,04 Å uzadığı tespit

edilmiştir. Son olarak Na-O1 ve O2-Au bağ uzunlukları ise 2,14 Å ve 2,26 Å olarak belirlenmiştir.

8.1.4. Na-B yapılarının Au(210) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması

Temel ara durum moleküllerinin Au(100) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları Şekil 8.4’de gösterilmiştir.

NaBH₄ molekülü reaksiyon ortamı düşünüldüğünde başlangıçta Au(210) yüzeyinin atom üstü konumuna -0,48 eV bağlanma enerjisiyle tutunabilmektedir. Bu konumda yüzeye bağlı iken molekül içi B-H1, B-H2, B-H3 ve B-H4 bağ uzunlukları sırasıyla 1,25 Å, 1,23 Å, 1,23 Å ve 1,24 Å değerlerini almıştır. Gaz fazı bağ uzunlukları düşünüldüğünde Na atomuna en uzakta bulunan H atomu ile B atomu arasındaki bağ mesafesi 1,20 Å değerinden 1,25 Å’ a uzayarak ciddi bir uyarılma durumuna işaret etmektedir. Bu durum Au(111), Au(100) ve Au(110) yüzeyleri için de geçerlidir. Mevcut bağlanma konfigürasyonunda Na-B ve H1-Au bağ mesafeleri 2,31 Å ve 1,96 Å’ dur.

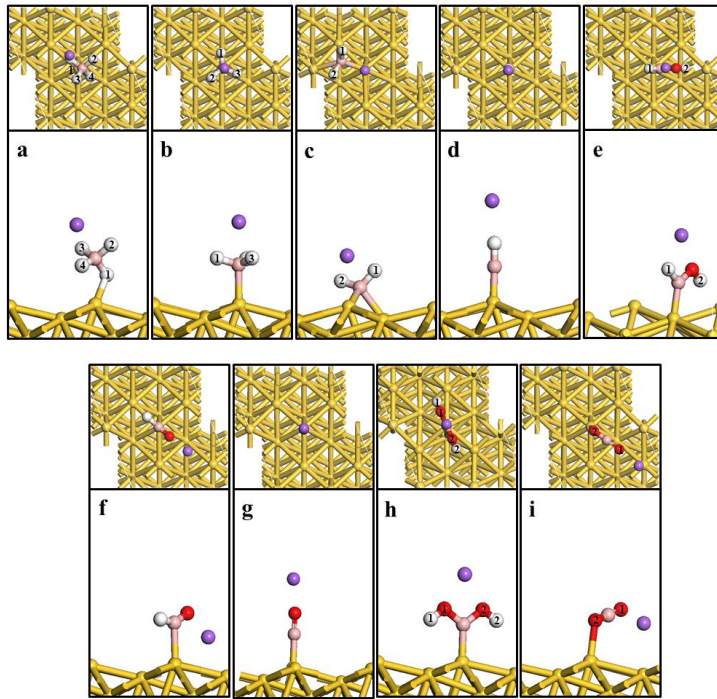
NaBH₃ molekülü ise atom üstü konumunda gaz fazı konfigürasyonuna benzer şekilde -1,82 eV’ luk bağlanma enerjisiyle tutunabilir. Molekül içi B-H1, B-H2 ve B-H3 bağ uzunluklarının bir birine eşit ve 1,23 Å olması durumu bu bağ uzunluklarının gaz fazına göre uzamadığı yani yüzey tarafından uyarılmadığı tespit edilmiştir. Na-B ve B-Au bağ uzunlukları sırasıyla 2,29 Å ve 2,15 Å olarak belirlenmiştir.

NaBH₂ molekülü ise atom üstü konumda bir minimuma sahip değildir. Şekil 6.8’ de görüldüğü gibi Au(210) yüzeyi üzerinde d ile indislenen iki yüzey ve bir adet ikinci katman atomunun oluşturduğu potansiyel bölgesine -3,32 eV’ luk enerjiyle tutunabilmektedir. Molekül içi B-H1 ve B-H2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,22 Å ve 1,25 Å uzunluğundadırlar. Bor atomu ise yüzey atomlarına 2,48 Å ve 2,22 Å, ikinci katman atomuna ise 2,24 Å uzaklıkta bağ yapmıştır. Bu konfigürasyonda Na-B bağ mesafesi 2,61 Å olarak elde edilmiştir.

NaBH molekülü Au(210) yüzeyi üzerine gaz fazı konfigürasyonuna sahip bir şekilde atom üstü konumda -2,12 eV’ luk enerjiyle kararlı bir geometriye sahiptir. Bu geometride molekül içi B-H bağ mesafesi 1,23 Å olarak tespit edilmiştir ve bu durum yüzey üzerinde

az da olsa uyarılmaya işaret etmektedir. Buna ek olarak Na-H ve B-Au bağ uzunlukları sırasıyla 2,26 Å ve 1,92 Å olarak tespit edilmiştir.

NaBHOH molekülü de NaBH molekülüne benzer şekilde atom üstü konuma -3,46 eV' luk bağlanma enerjisiyle tutunabilmektedir. Molekül içi B-H1, B-O ve O-H2 bağ uzunluklarının sırasıyla 1,24 Å, 1,38 Å ve 1,00 Å olarak ölçüldüğü mevcut konfigürasyonda sadece O-H2 bağı gaz fazı uzunluğu olan 0,98 Å' a göre uzamıştır. Na-B ve B-Au bağları ise sırasıyla 2,63 Å ve 2,03 Å olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.4. NaBH₄ hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin Au(210) yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) NaBH₄, b) NaBH₃, c)NaBH₂, d)NaBH, e)NaBHOH, f)NaOBH, g)NaOB, h)NaB(OH)₂, i)NaBO₂.

NaOBH molekülü diğer yüzeylere benzer şekilde Au(210) yüzeyinde de atom üstü konumda kararlı bir geometriye sahiptir. Bu durumda molekül içi B-H ve B-O bağları 1,19 Å ve 1,25 Å olarak ölçülmüştür. Gaz fazı uzunlukları sırasıyla 1,17 Å ve 1,23 Å bu bağlar yüzey üzerinde bir miktar uzamışlardır. Son olarak Na-O ve B-Au bağları da 2,24 Å ve 2,25 Å olarak hesaplanmıştır.

NaOB molekülü Au(210) yüzeyinde -1,91 eV enerjiyle bağlanma sergilerken, 1,24 Å olan molekül içi B-O bağ uzunluğu gaz fazı olan 1,25 Å değerine göre azalma göstermiştir. Bu

durum yüzeyin atom üstü konumunun uyarıcı etki göstermediği sonucunu doğurmaktadır. Buna ek olarak Na-O ve B-Au bağ mesafeleri 2,04 Å ve 2,00 Å olarak belirlenmiştir. Hidroksiborat özellik gösteren NaB(OH)_2 molekülü -3,01 eV ile atom üstü konumda bağlı durumdayken bağ uzunlukları temelinde belirli bir uyarılma davranışı göstermemektedir. Molekül içi O1-H1, B-O1, B-O2 ve O2-H2 bağ uzunlukları sırasıyla 0,98 Å, 1,40 Å, 1,40 Å ve 0,98 Å olarak tespit edilmiştir. Bu değerler molekülün gaz fazı molekül içi bağ uzunluk değerlerine göre daha azdır. Buna ek olarak Na-B ve Au-B bağ uzunlukları 2,68 Å ve 2,04 Å olarak elde edilmiştir.

Reaksiyonun ürünlerinden olan NaBO_2 molekülü ise Au(210) yüzeyi üzerinde gaz fazı bağ uzunluklarına sahiptir. Molekül içi B-O1 ve B-O2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,26 ve 1,28 Å olarak tespit edilmiştir. Bu konumda bağlanma enerjisi -1,44 eV olarak hesaplanmıştır.

8.2. Li-B yapılarının Altın Yüzeyleri Üzerindeki Bağlanma Mekanizması

8.2.1. Li-B yapılarının Au(210) yüzeyi üzerindeki bağlanma mekanizması

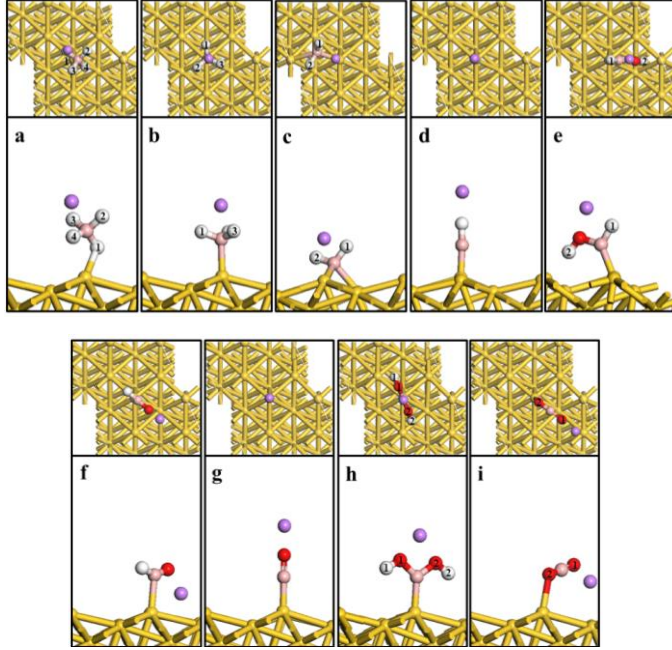
LiBH_4 hidroliz reaksiyonu için temel ara durum moleküllerinin Au(100) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları Şekil 8.5’de gösterilmiştir.

LiBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durum moleküllerinin Au(210) yüzeyi üzerindeki kararlı durum geometrilerinin araştırılması amacıyla yapılan hesaplamalar ilgili alkali metal atomlarının değiştirilmesiyle benzer konfigürasyonlar üzerinden gerçekleştirilmiştir.

LiBH_4 molekülü NaBH_4 molekülüne benzer şekilde atom üstü konumda Au(210) yüzeyindeki ilk minimumuna -0,34 eV bağlanma enerjisiyle yerleşebilmektedir. Hesaplanan molekül içi B-H1, B-H2, B-H3 ve B-H4 bağ uzunlukları sırasıyla 1,24 Å, 1,24 Å, 1,25 Å ve 1,24 Å olarak belirlenmiştir. Molekülün yüzeye bağlandığı H1 atomunun gaz fazındaki B-H bağının 1,20 Å olduğu düşünüldüğünde 0,04 Å artış molekülün yüzey tarafından uyarıldığını göstermiştir. Li-B ve B-Au bağ uzunlukları ise 1,95 Å ve 2,00 Å olarak tespit edilmiştir.

LiBH_3 molekülü de daha önceki yüzeyler üzerindeki NaBH_3 molekülünün kararlı durum geometrisine benzer şekilde atom üstü konumdayken birbirine eşit 1,24 Å uzunluğunda 3

adet B-H bağına sahiptir. Bu konumda bağlanma enerjisi -2,10 eV olarak tespit edilmiştir. Gaz fazı konfigürasyonu dikkate alındığında Li atomuna en uzakta konumlanan H atomu B atomu ile arasındaki bağ uzunluğu 1,18 Å' dur. Bu durum göz önüne alındığında LiBH_3 molekülü Au(210) yüzeyi üzerindeki atom üstü konumunda uyarılmıştır.



Şekil 8.5. LiBH_4 hidroliz reaksiyonu temel ara durumu moleküllerinin Au(210) yüzeyi atom üstü konumundaki konfigürasyonları a) LiBH_4 , b) LiBH_3 , c) LiBH_2 , d) LiBH , e) LiHBOH , f) LiOBH , g) LiOB , h) LiB(OH)_2 , i) LiBO_2 .

LiBH_2 molekülü de NaBH_2 molekülü gibi yüzeyin d ile indislenen bölgesine -4,56 eV enerjiyle tutunabilmektedir. Bu konumda molekül içi B-H1 ve B-H2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,24 Å ve 1,25 Å olarak tespit edilmiştir. Diğer yüzeyler göz önüne alındığında MBH_2 (M=Na, Li) B-H1 ve B-H2 bağlarının en fazla uyarıldığı konfigürasyon alkali metal olarak Li' un kullanıldığı durumdur. Buna ek olarak bor atomunun kendisine en yakın Au atomlarına uzaklıkları 2,47 Å, 2,22 Å ve 2,22 Å iken, Li-B uzaklığı 2,19 Å olarak tespit edilmiştir.

LiBH molekülü atom üstü konumdaki -1,65 eV bağlanma enerjili kararlı durum geometrisine sahip iken diğer Altın yüzeyleri üzerindeki MBH (M=Na, Li) konfigürasyonları içerisinde en uzun B-H bağına sahiptir ve 1,21 Å' luk gaz fazı değerine göre 1,25 Å değerine artarak ciddi uyarılma sergilemektedir. Bunun yanında Li-H ve B-Au bağ uzunlukları sırasıyla 1,85 Å ve 1,92 Å olarak hesaplanmıştır.

LiHBOH molekülü atom üstü konumunda kararlı bir minimuma sahiptir. Bu geometride molekül içi B-H1, B-O ve O-H2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,26 Å, 1,39 Å ve 1,02 Å değerlerine sahiptir. Burada dikkate değer husus yüzey üzerinde O-H2 bağının gaz fazı uzunluğuna göre (0,97 Å) dikkate değer artış göstermesidir. Bu sonuç LiHBOH molekülünün Au(210) yüzeyi tarafından uyarıldığını göstermiştir. Buna ek olarak Li-B ve Au-B bağ uzunlukları 2,24 Å ve 2,03 Å olarak ölçülmüştür. Molekülün belirtilen konumdaki yüzeye bağlanma enerjisi ise -3,40 eV' tur.

LiOBH molekülü -4,05 eV enerjiyle bağlı olduğu atom üstü konumdayken 1,20 Å bağ uzunluğuna sahiptir. Bu değer diğer yüzeyler üzerindeki Na-B yapılarına neredeyse eşit bir değer olup Au(210) yüzeyinin bu bağın kayda değer biçimde uzamasına katkıda bulunmadığını göstermektedir. Bu konfigürasyonda Li-O ve B-Au bağ uzunlukları ise 1,86 Å ve 2,23 Å olarak göze çarpmaktadır.

LiOB molekülü atom üstü pozisyondayken B-O bağ uzunluğu gaz fazı konfigürasyonuna göre değişim göstermemiştir ve 1,26 Å olarak ölçülmüştür. Bu değerlerin yanı sıra Li-O ve Au-B bağları sırasıyla 1,69 Å ve 2,00 Å olarak ölçülmüştür. LiOB molekülü yapılan hesaplamalara göre yüzeye -2,16 eV enerjiyle bağlanmaktadır.

LiB(OH)₂ molekülü -3,05 eV ile bağlandığı atom üstü konumda gaz fazı bağ uzunluklarına göre uyarılmış bir bağa sahip değildir. O1-H1 ve O2-H2 bağ uzunlukları gaz fazı değeri olan 0,97 Å değerine göre önemsenmeyecek bir miktar uzama sergilemiş ve 0,98 Å değerine ulaşmıştır. Bu doğrultuda Li-B ve B-Au bağ mesafeleri sırasıyla 2,33 Å ve 2,03 Å olarak belirlenmiştir.

LiBO₂ molekülü diğer yüzeylerdeki NaBO₂ molekülüne benzer şekilde yüzeye metal atomuna uzak olan oksijen atomu tarafından yüzeyin atom üstü konumuna bağlanmıştır. Bu bağlanma geometrisinde B-O1, B-O2 ve Li-O1 molekül içi bağ uzunlukları sırasıyla 1,26 Å, 1,27 Å ve olarak belirlenmiştir. Au(210) yüzeyine bağlanma enerjisi -1,37 eV olarak hesaplanmıştır.

Na-B ve Li-B yapıları yalın olarak incelendiğinde, yüzeylerin bu yapıların bağ uzunlukları üzerinde sebep olduğu değişimler Çizelge 8.1' de görülmektedir.

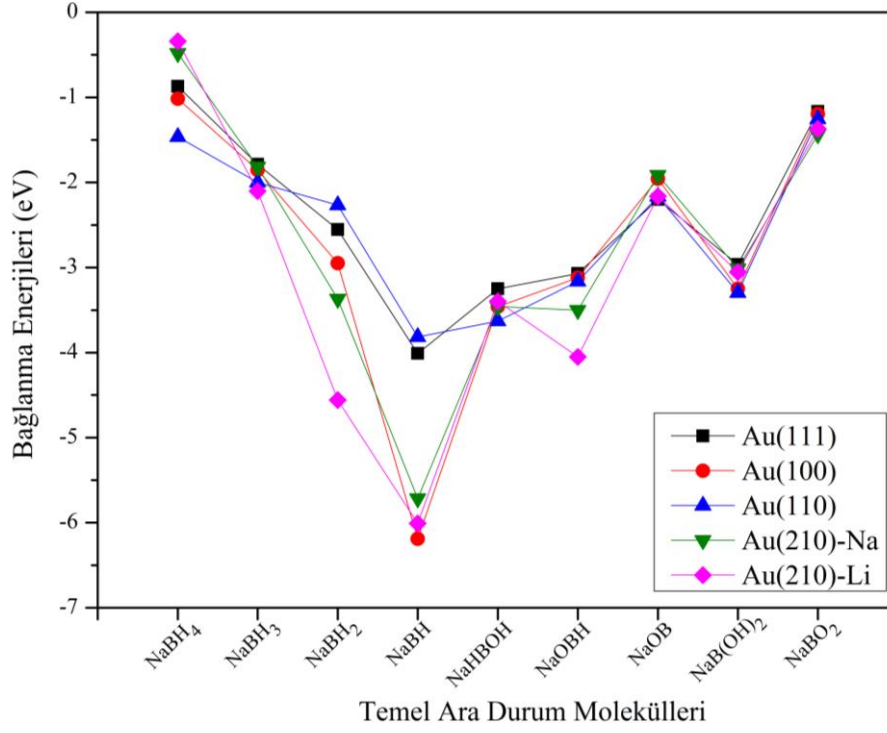
Çizelge 8.1. Temel Na-B ve Li-B moleküllerinin Altın yüzeyleri üzerinde tespit edilen bağ uzunlukları.

	Bağ uzunlukları (Å)				
NaBH ₄	Au(111)	Au(100)	Au(110)	Au(210)	Au(210) (M=Li)
B-H1	1,31	1,33	1,30	1,25	1,24
B-H2	1,23	1,22	1,22	1,23	1,24
B-H3	1,21	1,21	1,28	1,23	1,25
B-H4	1,23	1,22	1,20	1,24	1,24
Na-B	2,62	2,51	2,74	2,31	1,95
Au-H1	1,87	1,82	1,85	1,96	2,00
Au-H3	-	-	1,89		
NaBH ₃					
B-H1	1,23	1,23	1,23	1,23	1,24
B-H2	1,23	1,23	1,23	1,23	1,24
B-H3	1,23	1,23	1,23	1,23	1,24
Na-B	2,19	2,28	2,30	2,29	1,93
Au-B	2,29	2,17	2,16	2,15	2,13
NaBH ₂					
B-H1	1,23	1,23	1,22	1,22	1,24
B-H2	1,23	1,23	1,22	1,25	1,25
Na-B	2,45	2,41	2,52	2,61	2,19
Au1-B	2,17	2,14	2,01	2,47	2,47
Au2-B	2,17	2,14	-	2,22	2,22
Au3-B	-	-	-	2,24	2,22
NaBH					
B-H	1,21	1,22	1,23	1,23	1,25
Na-H	1,93	2,00	1,94	2,26	1,85
Au1-B	2,12	2,04	2,03	1,92	1,92
Au2-B	2,12	2,04	2,03	-	-
Au3-B	2,12	-	-		-
Au4-B	-	-	-		-

Çizelge 8.1. (Devamı) Temel Na-B ve Li-B moleküllerinin Altın yüzeyleri üzerinde tespit edilen bağ uzunlukları.

	Bağ uzunlukları (Å)				
NaHBOH	Au(111)	Au(100)	Au(110)	Au(210)	Au(210) (M=Li)
B-H1	1,23	1,23	1,23	1,24	1,26
B-O	1,39	1,39	1,40	1,38	1,39
O-H2	1,00	0,99	0,98	1,00	1,02
Na-B	2,66	2,61	2,59	2,63	2,24
Au-B	2,05	2,03	2,03	2,03	2,03
NaOBH	Au(111)	Au(100)	Au(110)	Au(210) (M=Na)	Au(210) (M=Li)
B-H	1,19	1,20	1,20	1,19	1,20
B-O	1,25	1,26	1,26	1,25	1,26
Na-O	2,21	2,19	2,15	2,24	1,86
Au-B	2,33	2,27	2,24	2,25	2,23
NaOB					
B-O	1,26	1,24	1,24	1,24	1,26
Na-O	2,04	2,04	2,04	2,04	1,69
Au1-B	2,23	2,00	2,00	2,00	2,00
Au2-B	2,23	-	-		
Au3-B	2,23	-	-		
NaB(OH) ₂					
B-O1	1,40	1,40	1,40	1,40	1,42
B-O2	1,40	1,40	1,40	1,40	1,42
O1-H1	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98
O2-H2	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98
Na-B	2,68	2,70	2,69	2,68	2,33
Au-B	2,07	2,05	2,05	2,04	2,03
NaBO ₂					
B-O1	1,26	1,27	1,26	1,26	1,26
B-O2	1,28	1,27	1,28	1,28	1,27
O2-Au	2,38	2,34	2,26	2,25	1,26
Na-O1	2,14	2,17	2,14	2,12	1,79

NaB moleküllerinin bütün altın yüzeyleri üzerinde, LiB türlerinin ise Au(210) yüzeyi üzerinde elde edilen adsorpsiyon enerjileri Şekil 8.6’ da görülmektedir.



Şekil 8.6. LiB ve Na-B türlerinin altın yüzeyleri üzerinde hesaplanan adsorpsiyon enerjileri.

Şekil 8.6'ya bakıldığında, deneysel gözlemlerde kullanılan nanopartiküller ve sahip oldukları farklı yüzey yapılanmaları göz önüne alındığında NaB ve LiB türlerinin bazılarının reaksiyon sırasında bazı yüzeyleri tercih edecekleri görülmektedir. Şekil 8.6 dikkatle incelendiğinde temel ara durum moleküllerinin çoğunun reaksiyon sırasında belirli bir yüzeyi tercih ettiği sonucuna varılmaktadır. Elde edilen bu bilgi yüzey seçici nanopartikül sentezinin oldukça önemli olduğunu ortaya koymuş, yapılacak teorik hesaplamaların farklı yüzeyleri içermesinin oldukça önemli olduğu sonucunu doğurmaktadır.

8.3. NaBH₄ Hidroliz Reaksiyonunun Altın Yüzeyleri Üzerindeki Reaksiyon Mekanizması

NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun girdi moleküllerinin sitokiyometrik oranlarına baktığımızda 1 mol NaBH₄' e karşılık 2 mol H₂O' nun reaksiyona girdiğini görülmektedir. Çözelti içerisindeki 1 mol maddenin $6,02 \times 10^{23}$ adet parçacığa sahip olduğu düşünüldüğünde

sıcaklığın da etkisiyle reaksiyon ortamının durmaksızın birbirleriyle çarpışan moleküllerden oluştuğu rahatlıkla söylenebilir. Gaz fazı reaksiyonları için geçerli olan bu durum, reaksiyon katalizör yüzeyleri üzerinde gerçekleştiğinde de gözlemlenebilir. Bu fikre dayanak olan temel düşünce, moleküllerin de katalizör yüzeyleri üzerinde de birbirleriyle durmaksızın etkileşmeleridir. Yatay etkileşmeler göz önüne alındığında moleküllerin birbirlerine uyguladıkları kuvvetlerin temel Na-B formundaki molekülleri uyaracağı ve yüzey üzerinde görece daha uyarılmış potansiyel minimumlarını tercih edebileceği düşünülmektedir. Bu bilgiden hareketle, çalışmanın bu bölümünde önerilen reaksiyon yolu çerçevesinde katalizör yüzeyler ile etkileşimleri, NaBH_4 ve ara durumlar içerisindeki diğer Na-B formundaki moleküllerin katalizör yüzeyleri üzerindeki ilk potansiyel minimumlarını tercih edecek şekilde tasarlanmıştır. Na-B formundaki moleküllerin katalitik yüzeyler üzerindeki bağlanma mekanizmaları incelendiğinde yüzeyler üzerindeki ilk minimumu olan atom üstü konuma tutunamayan moleküllerin daha düşük enerjili durumları tercih etmektedir. Buradan hareketle temel Na-B veya H_2O moleküllerinden kopan hidrojen radikalleri de ilgili Altın yüzeyleri üzerindeki en uyarılmış bağlanma bölgeleri olan atom üstü konumlara, Na-B yapılarıyla arasındaki yatay etkileşimler minimum olacak şekilde yerleştirilmişlerdir. Ayrıca, su ve temel Na-B moleküllerinin parçalanmasıyla ortaya çıkan H radikallerinin birlikte H_2 molekülü oluşturmaktadır. Bu düşünce literatür ile uyum sergilemektedir[46]. Bu durum H_2 molekülünün bağ enerjisinin -4,60 eV gibi oldukça yüksek bir değere sahip olmasından kaynaklanmaktadır [157].

Reaksiyonun içerdiği diğer molekül ve radikaller için farklı strateji izlenmiştir. H_2O ve H_2 molekülleri daima yüzeyler üzerindeki vakum boşluğu içerisinde tutulmuş, yüzeylerle ve birbirleriyle etkileşimleri engellenmiştir. $\cdot\text{OH}$ radikallerinin durumu ise 2 farklı aşamada reaksiyon enerji diyagramına nasıl bir etkide bulunduğu incelenmiştir. İlk olarak vakum boşluğu içerisinde diğer moleküllerle etkilemeyecek şekilde serbest halde bulunan $\cdot\text{OH}$ radikalleri, daha sonra yüzey üzerindeki potansiyel minimumlarına yerleştirilmişlerdir. Bu durum reaksiyonun yüksek ve düşük enerji durumları ile reaksiyon yolunun hangi durumları tercih edeceği hakkında bilgi verecektir. Bu bakış açısı altında reaksiyon yolunun iki farklı hali Çizelge 8.2' de görülmektedir. Bu tabloya göre, bir molekül veya radikalın sağ üst köşesindeki * işareti yüzeye bağlandığı anlamına gelmektedir. Ayrıca reaksiyon ara durumları dikkatle incelendiğinde reaksiyon yolunun ilk 3 ve son 2 adımı

ortaktır. O halde enerji davranışındaki değişim $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeye etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmelidir.

Çizelge 8.2. $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzey üzerindeki boşlukta ve yüzeye bağlanmış iken reaksiyon yolu.

	OH radikalleri boşlukta serbest iken	OH radikalleri yüzeye bağlanmış halde
1	$\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
2	$\text{NaBH}_3 + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O}$	
3	$\text{NaBH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	
4	$\text{NaBH}_2 + \text{H}^* + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\text{NaBH}_2 + \text{H}^* + \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
5	$\text{NaBH}_2 + \cdot 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	$\text{NaBH}_2 + 2\text{OH}^* + 2\text{H}_2$
6	$\text{NaBH} + \text{H}^* + \cdot 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	$\text{NaBH} + \text{H}^* + 2\text{OH}^* + 2\text{H}_2$
7	$\text{NaHBOH} + \cdot\text{OH} + \text{H}^* + 2\text{H}_2$	$\text{NaHBOH} + \text{OH}^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2$
8	$\text{NaOBH} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$	$\text{NaOBH} + \text{OH}^* + 3\text{H}_2$
9	$\text{NaBO} + \text{H}^* + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$	$\text{NaBO} + \text{H}^* + \text{OH}^* + 3\text{H}_2$
10	$\text{NaB}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2$	
11	$\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$	

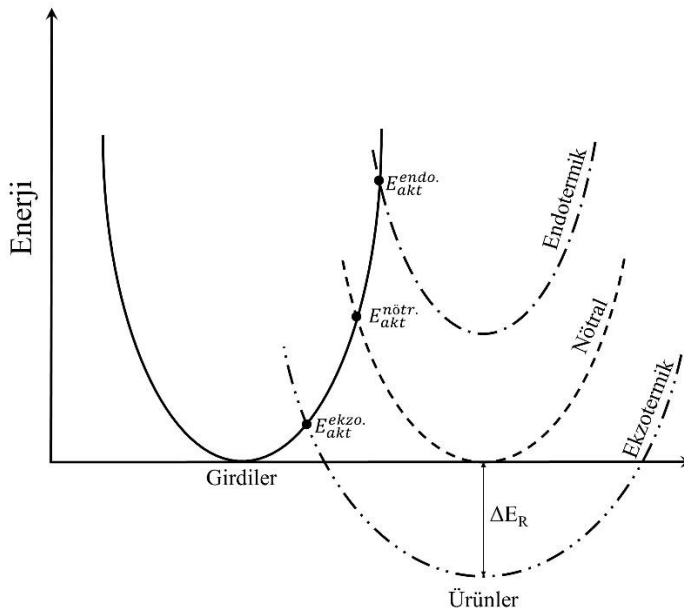
Daha önce de bahsedildiği gibi bu bölümde içerisinde reaksiyonun hangi yüzeyler üzerinde daha hızlı gerçekleştiği ara durumların yüzeyler üzerindeki konfigürasyonlarının iç enerji farkları vasıtasıyla belirlenmiştir. Bu nicelik, sistem içerisindeki atom sayısı ve sistemin hacmi değişmediğinde Entalpi niceliğine denk hale gelmektedir.

Reaksiyon kimyasında bir reaksiyonun net entalpi değişimi, ardışık ara durumların entalpi değişimlerinin toplamına eşit olmaktadır. Bu durum basitçe Eş. 8.1' deki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_i \quad (8.1)$$

Bu eşitliğe göre ΔH niceliği reaksiyonun girdi ve ürünleri arasındaki entalpi farkı, ΔH_i niceliği ise ardışık adımlar arasındaki entalpi farkıdır. Sabatier prensibi göz önüne alındığında reaksiyonun toplam entalpi değişimi olan ΔH niceliği, ardışık entalpi değişimlerinin ΔH_i birbirine yaklaşık katkılarından oluşmalıdır. Bu durum ise görece düz bir reaksiyon enerji davranışına sebep olacaktır. Ardışık entalpi farklarının birbirinden çok farklı değere sahip olması, reaksiyon ortamından alınması gereken net enerji miktarını artırmakta, bu da aktivasyon bariyerinin yükselmesine sebep olmaktadır. Bu sebepten ötürü bu kısımda yapılan hesaplamalar sonucunda beklenti, reaksiyonun daha hızlı

gerçekleştiği yüzeyler üzerinde daha düz bir iç enerji değişimi tespit etmektir. Buna ek olarak, 1934 yılında Horiuti ve Polanyi, kimyasal reaksiyonların kesişen potansiyel enerji eğrilerinin analiz edilmesi yoluyla anlaşılabilirliğini önermiştir. Buna göre, reaksiyon girdilerinin ve ürünlerinin enerji davranışı endotermiklikten ekzotermikliğe doğru değiştikçe potansiyel enerji eğrileri giderek daha düşük bir enerji değerinde çıkışacaktır. Potansiyel enerji eğrilerinin kesiştiği bu nokta ise geçiş durum enerjileri hakkında bir bilgi vermektedir. Söz konusu değişim Şekil 8.7’ de rahatlıkla görülmektedir [157,158].



Şekil 8.7. Horiuti-Polanyi yaklaşımı çerçevesinde kesişen potansiyel enerji eğrileri.

Burada endotermik, nötral ve ekzotermik olmak üzere 3 tür reaksiyon enerji değişimi görülmektedir. Bu enerji farklarına karşılık gelen aktivasyon enerjileri endotermik, nötral ve ekzotermik reaksiyonlar için sırasıyla $E_{akt.}^{endo}$, $E_{akt.}^{nötr.}$ ve $E_{akt.}^{ekzo.}$ 'dir. Reaksiyon enerjisi ΔE_R , pozitiften negatife doğru gidildikçe potansiyel enerjilerinin kesiştiği enerji değeri düşmektedir. Horiuti-Polanyi eşitliği de ekzotermik reaksiyonların aktivasyon enerjilerinin diğerlerine göre daha düşük olma eğiliminde olduğunu ifade etmektedir.

Bu doğrultuda reaksiyon ara durumları sırasıyla Au(111), Au(100), Au(110) ve Au(210) yüzeyleri üzerine, yukarıda bahsedilen ve Çizelge 8.1’ de açıkça gösterilen 2 farklı strateji çerçevesinde yerleştirilmiş ve iç enerji değişimleri tespit edilmiştir. Elde edilen bu değişimler katalizörsüz ortam ile karşılaştırılmıştır. Katalizörsüz ortamla karşılaştırılan ara durum enerji değerleri son olarak bütün yüzeyler üzerindeki hidroliz reaksiyonları göz

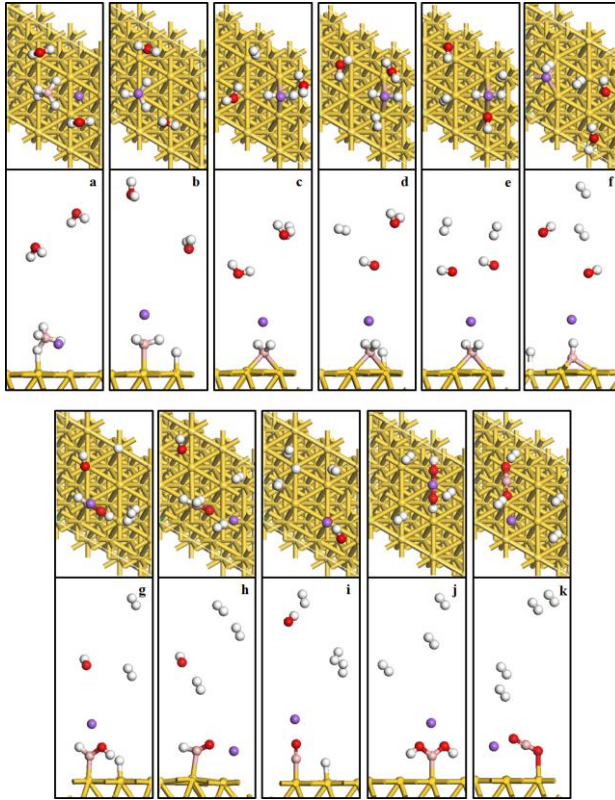
önüne alınarak Horiuti-Polanyi yaklaşımı çerçevesinde tartışılacak ve genel bir şablon oluşturulacaktır.

8.3.1. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(111)$ üzerindeki reaksiyon mekanizması

$\cdot\text{OH}$ radikallerinin serbest olduğu durum için $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

$\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyon yolu boyunca serbest halde kaldığı konfigürasyonlar $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde Şekil 8.8’ de görülmektedir. Ara durum moleküllerinin $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki toplam enerji farkları Şekil 8.9’ da kırmızı çizgiler ile gösterilmiştir.

NaBH_4 molekülünden bir adet hidrojen koparmak için gerekli olan net enerji değeri gaz faz değeri olan 4,82 eV’ dan $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde 1,21 eV değerine düşmüştür. Bu geçiş endotermik geçiş olarak göze çarpmaktadır. Ayrıca gaz fazı reaksiyonunda göze çarpan 3 adet enerji değişim pikinden ilki olan ΔE_1 , NaBH_4 molekülünden bir hidrojen kopması için gereken iç enerji piki yüzey üzerinde kaybolmuştur. NaBH_3 molekülünden bir hidrojen kopartmak için gerekli net enerji değeri 1,31 eV olarak hesaplanmıştır. Gaz fazı reaksiyon temel alındığında yüzey üzerinde 1,89 eV’ luk bir düşme göze çarpmaktadır. Yine bu adımda bir önceki adımda koparak yüzeye bağlanan H atomu ile bu adımda NaBH_3 molekülünden kopan H atomları birleşerek H_2 molekülünü oluşturmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi H_2 molekülünün bağlanma enerjisi -4,60 eV’ tur. O halde bir önceki adımdan itibaren bu adıma geçişte meydana gelen enerji değişimi bir hidrojen kopması için gereken enerji ile hidrojen molekülünün oluşması sırasında salınan enerji farkıdır. NaBH_2 molekülünün mevcut oldu adımda su parçalanması da görülmektedir. Literatüre bakıldığında su molekülünden bir H kopması için gereken net enerji değeri 5,10 eV’ tur. Su molekülünden kopan hidrojen atomunun yüzeye bağlanmasıyla açığa çıkan enerji miktarı da -1,9 eV olarak bu çalışmada hesaplanmıştır. O halde suyun parçalanması bu iki enerji farkı kadar olmalıdır. Çizelge 8.3’ te ve Şekil 8.8’ de görüldüğü gibi bu enerji değişimi, yukarıda bahsedilen olaylar arasındaki enerji farkını karşılamaktadır. Ortamdaki ikinci su molekülü parçalandığında ise bir önceki adımda yüzeye bağlanmış H atomu kopacak ve bunun için -1,9 eV enerji gerekecektir. Ayrıca ortamdaki 2 adet hidrojen atomu



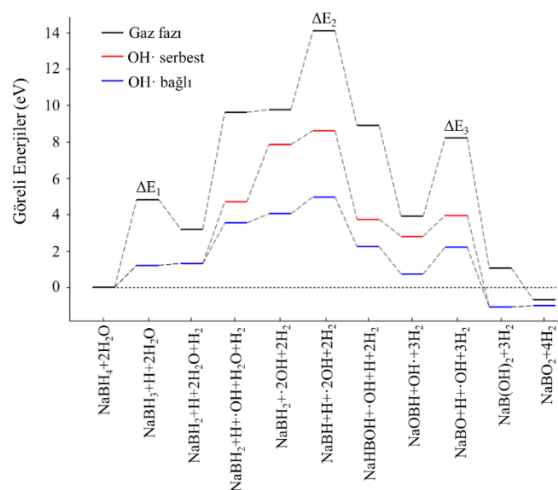
Şekil 8.8. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalinin serbest halde iken $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{NaBH}_3 + \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{NaBH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, d) $\text{NaBH}_2 + \text{H} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, e) $\text{NaBH}_2 + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$, f) $\text{NaBH} + \text{H} + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$, g) $\text{NaHBOH} + \cdot\text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$, h) $\text{NaOBH} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, i) $\text{NaBO} + \text{H} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, j) $\text{NaB}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2$, k) $\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$.

H_2 molekülünü oluşturacak ve ortalama 4,60 eV enerji salınacaktır. Bahsedilen bu olaylar göz önüne alındığında gereken net içe enerji değişimi ise adımlar arasında geçiş için gereken enerji miktarını yaklaşık olarak karşılamaktadır. Dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi de $\text{Au}(111)$ yüzeyi ortamdaki serbest OH radikali miktarı arttıkça iç enerji değişimlerinin dikkate değer bir biçimde artıyor oluşudur.

Ortamdaki su moleküllerinin parçalanmasını takiben NaBH_2 molekülünden bir H kopması için gereken net enerji yaklaşık olarak 0,8 eV artmıştır. NaBH molekülünün ortamda 2 adet $\cdot\text{OH}$ ile birlikte mevcut olduğu ara durum, gaz faz reaksiyonunda olduğu gibi $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde de Şekil 8.7’ de görülen enerji değişim piki olan ΔE_2 ’ yi oluşturmaktadır. O halde $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde de reaksiyon yolu bu ara duruma gelirken genel olarak endotermik karakter sergilemiştir. Ayrıca bu enerji piki katalizörsüz ortamda 14,10 eV iken $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde 8,61 eV’ a kadar düşmüştür. Bu enerji düşmesi reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken net iç enerji miktarının düşmesine sebep olmuştur. Bu adımdan

sonra NaBH molekülüne $\cdot\text{OH}$ radikali bağlandığında oluşan NaHBOH, iç enerji değerini yaklaşık olarak 4,9 eV kadar düşmüştür. Bu enerji davranışı ekzotermik (ısı-veren) olarak göze çarpmaktadır. NaHBOH molekülünden bir adet H kopartmak için gereken net enerji miktarı da yaklaşık 1 eV düşerek bu geçişin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Bu geçişte aynı zamanda kopan hidrojen ile yüzeye bağlı hidrojen atomları birleşerek H_2 molekülünü oluştururlar. NaOBH molekülünün NaOB molekülüne dönüşüm süreci de Şekil 8.8’ de görülen enerji değişim piki olan ΔE_3 ’ yi oluşumuna sebep olmaktadır. Bu endotermik geçişin gerçekleşmesi için gereken net enerji miktarı yaklaşık 1,20 eV olarak hesaplanmıştır. Yüzeye bağlanmış halde bulunan H atomu ile vakum ortamında serbest halde bulunan $\cdot\text{OH}$ radikali NaOB molekülü ile bağlanarak 2 farklı olay sonucunda $\text{NaB}(\text{OH})_2$ molekülünün oluşmasına sebep olmaktadır. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için net 4 eV civarında ekzotermik bir düşüşün gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu noktadan sonra aynı moleküler dönüşüm dahilinde $\text{NaB}(\text{OH})_2$ molekülündeki 2 adet H molekülü ana yapıdan koparak ve birleşerek NaBO_2 molekülünü oluştururlar ve reaksiyon ortamında ortaya çıkması istenen 4 mol H_2 molekülü mevcuttur.

Şekil 8.9’ da görülen Siyah çizgiler gaz fazı, kırmızı çizgiler $\cdot\text{OH}$ radikallerinin serbest ve mavi çizgiler ise $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeye tutunduğu durumu temsil etmektedir. Bu gösterim, bu kısımda yer alan tüm görelî enerji değişimlerini ifade eden bütün grafikler için kullanılacaktır.

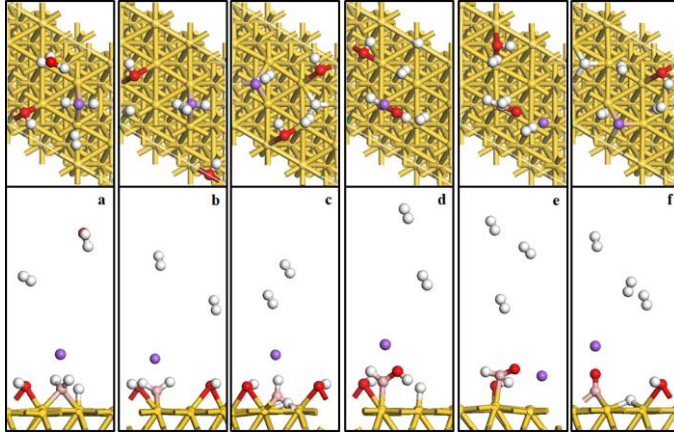


Şekil 8.9. NaBH₄ hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre Au(111) yüzeyi üzerinde değişimi.

OH radikallerinin yüzeye tutunduğu durum için Au(111) yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

Yukarıda da belirtildiği gibi bu kısımda yapılan incelemeler, daha önce vakum ortamında serbest halde duran $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeylerle etkileştiğinde reaksiyon enerji davranışını nasıl değiştirdiğini gözlemlemeyi amaçlamaktadır. Çizelge 8.2' ye bakıldığında reaksiyon yolunun ilk 3 ve son 2 adımının iki durum için de ortak olduğunu görülmektedir. O halde bu kısımda sadece $\cdot\text{OH}$ radikallerinin mevcut olduğu reaksiyon adımları incelenecektir. Ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeye bağlı oldu durumunda Au(111) yüzeyi üzerindeki toplam enerji farkları Şekil 8.9'da mavi çizgiler ile gösterilmiştir. İlgili konfigürasyonlar ise Şekil 8.10'da görülmektedir.

Reaksiyon yoluna bakıldığında $\cdot\text{OH}$ radikali serbestliğini gördüğümüz ilk adım NaBH_2 molekülünün mevcut olduğu adımdır. 2 mol su molekülünden birinin kopması için daha önce de belirttiğimiz gibi net olarak 5,10 eV enerji reaksiyon ortamına salınır. Ancak $\cdot\text{OH}$ radikali ve H atomu yüzeye bağlandığında sırasıyla 1,61 eV ve 1,80 eV civarında enerji salınması gerçekleşecektir. O halde üçüncü ve dördüncü adım arasındaki enerji farkı suyun parçalanması için gereken ve bağlanmanın gerçekleşmesiyle salınan enerjilerin farkı kadar olmalıdır. Bu enerjilerin farkı, verilen değerler kullanılarak 1,7 eV olarak hesaplanmıştır. Simülasyonlar sonucunda elde edilen iç enerji artışı olan 2,20 eV civarındaki değer ile bu farklılığın moleküler H-OH-NaBH_2 türleri arasındaki yatay etkileşimler olduğu düşünülmektedir. Geriye kalan su molekülü de parçalanıp $\cdot\text{OH}$ radikali yüzeye tutunduktan sonra iç enerji artışı 0,5 eV olarak tespit edilmiştir. Reaksiyonu takip eden adımda NaBH_2 molekülünden bir hidrojen kopması için gereken net iç enerji artışı da 4,97 eV olarak tespit edilmiştir. Gaz fazı reaksiyonu için reaksiyon girdileri baz alınarak hesaplanan 14,10 eV ve yüzey üzerinde tespit edilen 8,61 eV' luk pik değeri yanında oldukça düşük bir değer olarak göze çarpmaktadır.



Şekil 8.10. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeyle etkileştiği durumların $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_2 + \text{H} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, b) $\text{NaBH}_2 + \cdot\text{OH} + 2\text{H}_2$, c) $\text{NaBH} + \text{H} + \cdot\text{OH} + 2\text{H}_2$, d) $\text{NaBHOH} + \cdot\text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$, e) $\text{NaOBH} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, f) $\text{NaBO} + \text{H} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$.

Bu adımdan sonra yüzeydeki bir $\cdot\text{OH}$ radikalının NaBH yapısına bağlanarak NaBHOH molekülünü oluşturması ekzotermik yani ısı veren reaksiyon olarak göze çarpmaktadır. Bu adımlar arası geçiş sonucunda reaksiyon ortamına net olarak 2,7 eV civarında bir enerji salınmaktadır. NaOBH adımına geçiş ise NaBHOH molekülünden bir H kopması ve kopan hidrojenle yüzey üzerine bağlı halde bulunan hidrojenin birleşerek H_2 molekülü ve NaOB molekülü oluşması adımı içerir. Bu adımda da ısı verme davranışı sürmüştür, reaksiyon ortamına 1,50 eV enerji salınması gerçekleştirilmiştir. NaOBH molekülünden bir H kopması ise $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeye tutunması sonucu oluşan reaksiyon enerji değişimleri arasındaki son piki oluşturmaktadır. Bu geçiş endotermik olup, net enerji artışı ise 1,50 eV civarındadır. Yüzey üzerine tutunmuş hidrojen atomu ve $\cdot\text{OH}$ radikalının NaOB molekülüne bağlanmasıyla NaB(OH)_2 molekülünün oluşması adımı ise ekzotermik bir adım olarak göze çarpmaktadır. Bu adımda ortama 3,30 eV enerji salınmıştır.

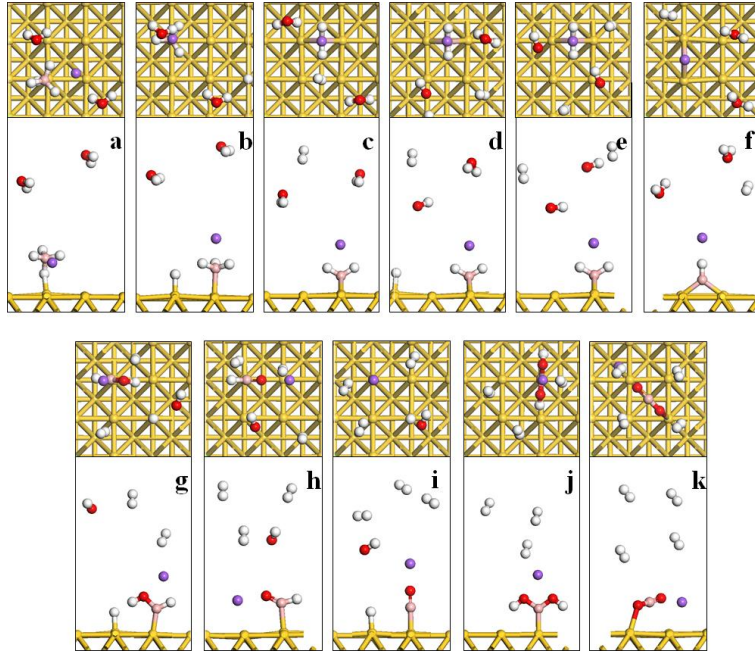
$\cdot\text{OH}$ radikallerinin vakum ortamında serbest ve yüzeye tutunduğu durumlar reaksiyon yolunu oluşturan ara durumlar içerisinde mümkün durumları temsil etmektedir. Hatta aynı reaksiyon döngüsü içerisinde bazı adımlar yüzeye tutunan $\cdot\text{OH}$ radikalleri döngü içerisinde tekrar yüzeyden salınarak reaksiyon enerji dengesini değiştirebilir. Buradaki amaç katalizörlü reaksiyonun oluşturulan reaksiyon yolu çerçevesinde alt ve üst enerji davranışını belirlemektir. Yapılan hesaplamalar ve elde edilen göreceli iç enerji değişimleri göstermiştir ki serbest halde reaksiyon ortamı içerisinde bulunan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeye tutunmaları reaksiyonun daha kolay gerçekleşmesine sebep olmaktadır.

8.3.2 NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun Au(100) üzerindeki reaksiyon mekanizması

OH radikallerinin serbest olduğu durum için Au(100) yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

·OH radikallerinin reaksiyon yolu boyunca serbest halde kaldığı konfigürasyonlar Au(100) yüzeyi üzerinde Şekil 8.11’ da görülmektedir. Ara durum moleküllerinin Au(100) yüzeyi üzerindeki toplam enerji farkları Şekil 8.12’ de kırmızı çizgiler ile gösterilmiştir.

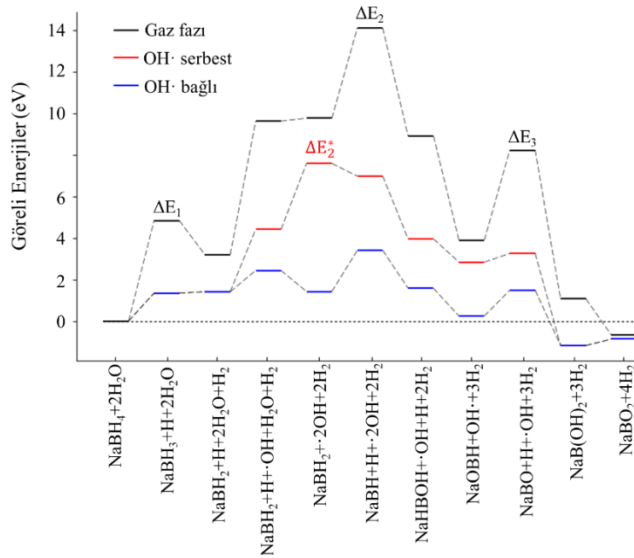
NaBH₄ molekülünden bir H koparmak için gereken enerji değeri net olarak 1,34 eV enerji gerektirmektedir. Bu değer 4,82 eV olan gaz fazı değerine göre azalış sergilemiştir. Gaz fazında dikkate değer 3 pikten birisi olan ilk hidrojen kopma için gereken net enerji değeri olan Şekil 8.10’ da görülen bu ΔE_1 piki 3,50 eV civarında bir düşüşe sebep olmuştur. Bu adımdan sonra NaBH₃ molekülünden kopan bir H atomu, bir önceki adımdan yüzeye bağlanmış olarak kalan H molekülüyle birleşerek H₂ molekülü oluşturmaktadır. Bu iki adım arasındaki geçiş 0,07 eV net enerji gerektiren endotermik bir reaksiyondur. NaBH₂ molekülünün var olduğu adıma gelindiğinde reaksiyon ortamı içerisindeki su molekülleri kopmaya başlamaktadır. Bir su molekülünün parçalanmasıyla açığa çıkan H atomunun yüzeye bağlanmasını içeren geçiş yaklaşık 3 eV’ luk net enerji gerektiren yüksek düzeyde endotermik bir ara reaksiyon adımıdır. Yine su parçalanmasını içeren bir sonraki reaksiyon adımı da yaklaşık 3,20 eV’ luk net enerji artışı gerektirmektedir. Ayrıca bu adım Au(100) yüzeyindeki en yüksek değere sahip piktir. Bu noktada pik davranışının olduğu reaksiyon adımı da Au(111) yüzeyine ve gaz fazı reaksiyonuna göre farklılık göstermektedir. Her ne kadar pikin gözlemlendiği reaksiyon adımı gaz fazı ve Au(111) yüzeyine göre değişse de, reaksiyon girdilerinin enerji seviyesine göre elde edilen maksimum enerji değeri yine 2 adet ·OH radikalının reaksiyon ortamında serbest halde bulunduğu duruma karşılık gelmektedir.



Şekil 8.11. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalinin serbest halde iken $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{NaBH}_3 + \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{NaBH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, d) $\text{NaBH}_2 + \text{H} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, e) $\text{NaBH}_2 + \cdot 2\text{OH} + 2\text{H}_2$, f) $\text{NaBH} + \text{H} + \cdot 2\text{OH} + 2\text{H}_2$, g) $\text{NaHBOH} + \cdot\text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$, h) $\text{NaOBH} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, i) $\text{NaBO} + \text{H} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, j) $\text{NaB}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2$, k) $\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$.

Reaksiyon ortamında 2 adet serbest $\cdot\text{OH}$ radikalinin olduğu bu adımda, NaBH_2 molekülünden bir adet hidrojen kopararak NaBH molekülünü elde etmek için gereken ara reaksiyon adımı ekzotermik olup 0,6 eV enerji salınmasına sebebiyet vermektedir. NaBH molekülüne $\cdot\text{OH}$ radikalinin bağlanması sonucu oluşan NaHBOH molekülü oluşumu yüksek düzeyde ekzotermik yani ısı veren bir adım olup, reaksiyon ortamına aktarılan enerji miktarı 3 eV' tur. Yani reaksiyonun iç enerjisi 3 eV azalmıştır. NaHBOH molekülü yüzeyin etkisiyle O atomuna bağlı H atomunu reaksiyon ortamına yaklaşık 1,1 eV net enerji saldıgı ara reaksiyon adımıyla gerçekleştirmektedir. Reaksiyonda yine H kopmasının gerçekleştiği mevcut adımda NaOBH molekülünün B atomuna bağlı olan H atomundan kurtulması için yaklaşık 0,4 eV' luk net enerji girdisi gerektiren endotermik bir ara reaksiyon adımı gerekmektedir. Bu adım reaksiyon iç enerji değişimlerinin sergilediği üçüncü ve son pik olup, pikin gerçekleştiği reaksiyon adımı gaz fazı ve $\text{Au}(111)$ yüzeyiyle aynıdır. NaOB molekülünden $\text{NaB}(\text{OH})_2$ molekülünü elde etmek için yüzeydeki H atomunun ve reaksiyon ortamında serbest halde bulunan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin temel NaOB molekülüne bağlanması gerekmektedir. Bu reaksiyon adımı sonucunda ortama net 4,40 eV net bir enerji salınımı olmaktadır. Çünkü hidroksiborat yapısına sahip $\text{NaB}(\text{OH})_x$ tipi

moleküller yüksek kararlılıklarıyla bilinirler. Bu aşamadan sonra NaB(OH)_2 molekülünden aynı adımda 2 H kopması 0,3 eV civarında net enerji gerektiren endotermik bir adım sonrası gerçekleşmektedir.



Şekil 8.12. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre Au(100) yüzeyi üzerinde değişimi.

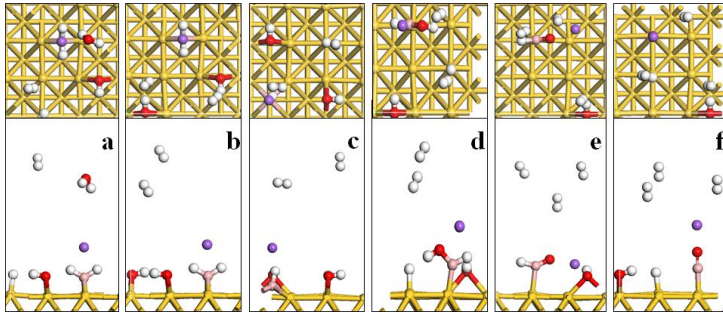
·OH radikallerinin yüzeye tutunduğu durum için Au(100) yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

Ara durum molekülleri içerisinde ·OH radikallerinin yüzeye bağlı oldu durumda Au(100) yüzeyi üzerindeki toplam enerji farkları Şekil 8.12’ de mavi çizgiler ile gösterilmiştir. İlgili konfigürasyonlar ise Şekil 8.13’ de görülmektedir.

Reaksiyon yolu göze alındığında yüzeye tutunabilecek serbest haldeki ilk ·OH radikali NaBH_2 molekülünün ortaya çıktığı adımda gerçekleşmektedir. Öncelikle 2 mol su molekülü ile birlikte var olan NaBH_2 molekülü, suyun parçalanması sonrasında açığa çıkan ·OH radikali ve H atomu ile yüzeye bağlı halde bulunmaktadır. Bu adımın gerçekleşmesi için reaksiyon ortamına 1 eV kadar net bir enerji akışı gerçekleşmelidir. Bu durum, belirtilen adımın endotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu geçiş sonucunda ortamda 1 adet ·OH radikalının yüzeye bağlı olduğu durum bir iç enerji pikini temsil etmektedir. NaBH_2 ile ortamda bulunan ikinci su molekülü de parçalandığında serbest halde ·OH radikali yüzeye tutunacak, H atomu ise yüzeye tutunmuş halde bulunan hidrojen atomuyla birleşerek H_2 molekülünü oluşturacaklardır. Bu geçiş gaz fazı reaksiyona ve Au(111)

yüzeyine göre farklılık göstermekte olup, reaksiyona ortamına net 1 eV aktarılmasına sebep olan ekzotermik karakter sergilemektedir. NaBH_2 molekülü NaBH molekülüne bir adet H atomundan ayrılarak dönüşür ve bu aşamada $\cdot\text{OH}$ türlerinin yüzeye bağlandığı durumdaki en yüksek değere sahip enerji piki gözlemlenir. Isı-alan karakterde olan bu adımın gerçekleşmesi için net olarak 2 eV enerjiye ihtiyaç duyulur. Ayrıca reaksiyonun girdi molekülleri enerji düzeyine sergilediği maksimum enerji değişimini temsil eden pikin görüldüğü ara durum, gaz fazı reaksiyonu ile aynı ara durumda gerçekleşir.

NaBH molekülü ile yüzeye bağlı halde bulunan $\cdot\text{OH}$ radikalinden birisi bağlanarak NaHBOH molekülü meydana gelmektedir. Bu dönüşümün gerçekleşmesi için reaksiyon ortamına 1,8 eV enerji salarak ekzotermik karakter gösterir.



Şekil 8.13. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalinin yüzeyle etkileştiği durumların $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları
a) $\text{NaBH}_2 + \text{H} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, b) $\text{NaBH}_2 + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$, c) $\text{NaBH} + \text{H} + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$, d) $\text{NaHBOH} + \cdot\text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$, e) $\text{NaOBH} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, f) $\text{NaBO} + \text{H} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$.

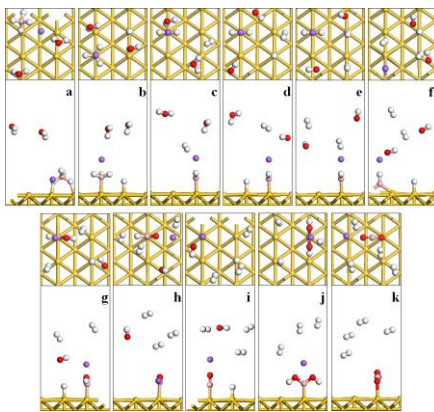
NaHBOH molekülünden bir adet H kopması sonucunda ve kopan hidrojenin daha önceki adımdan yüzeye bağlı olarak bulunan H atomuyla birleşerek H_2 molekülü oluşturmaya ek olarak NaOBH molekülüne dönüşüm sağlanır. Bu adım yüksek düzeyde ekzotermik bir adım olup reaksiyon ortamına 2,80 eV enerji aktarılmasına sebep olur. Süreç, NaOBH molekülünden bir H kopmasıyla devam eder. Bu H atomunun kopmasını sağlayan ara reaksiyon sonucunda net olarak 1,7 eV enerji girdisine ihtiyaç duyulmaktadır.

8.3.3. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(110)$ üzerindeki reaksiyon mekanizması

$\cdot\text{OH}$ radikallerinin serbest olduğu durum için $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

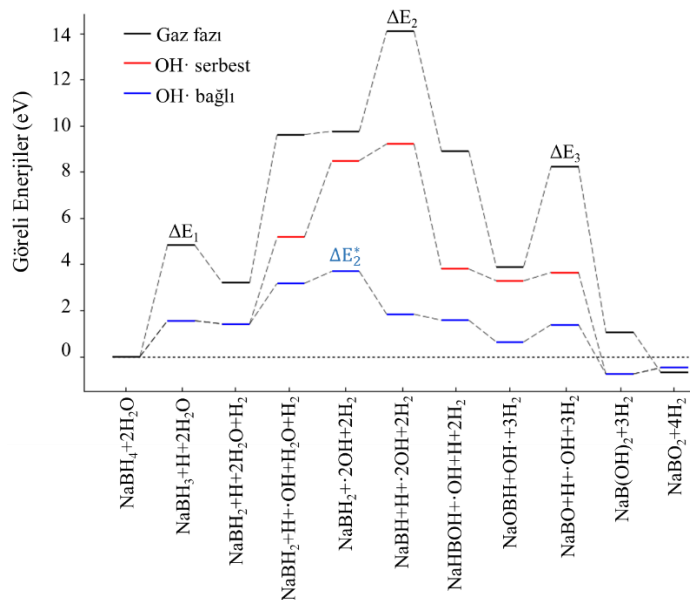
$\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyon yolu boyunca serbest halde kaldığı konfigürasyonlar $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerinde Şekil 8.14' de görülmektedir. Ara durum moleküllerinin $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerindeki toplam enerji farkları Şekil 8.15' de kırmızı çizgiler ile gösterilmiştir.

NaBH_4 molekülünden bir H atomu koparmak için gereken net enerji 1,55 eV' tur. Bu enerji değeri $\text{Au}(111)$ ve $\text{Au}(100)$ yüzeyi için elde edilen değerden daha büyüktür. Ayrıca, bu geçiş için gaz fazı reaksiyonunda gözlemlenen pik kaybolmuştur. NaBH_3 molekülünden bir H atomunu serbest bırakmak için gereken ve serbest kalan bu H ile yüzeye bağlı olan H atomlarının birleşmesiyle H_2 molekülünün oluşumu sonucunda ortama net olarak 1,02 eV enerji girdisi gerekmektedir. Reaksiyon yolu boyunca su moleküllerinin parçalanmaya başladığı bu adımda NaBH_2 molekülünün mevcut olduğu adımın iç enerji değerinin net olarak 2,60 eV artışı gerekmektedir. Benzer diğer adımda ise kalan su molekülü parçalanmıştır ve serbest kalan H atomu da yüzeye bağlı halde bulunan diğer H atomuyla bir araya gelerek H_2 molekülünün oluşturmuştur. Bu geçiş de net olarak 3,32 eV enerji artışına ihtiyaç duymaktadır.



Şekil 8.14. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalinin serbest halde iken $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{NaBH}_3 + \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{NaBH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, d) $\text{NaBH}_2 + \text{H} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, e) $\text{NaBH}_2 + 2\cdot\text{OH} + 2\text{H}_2$, f) $\text{NaBH} + \text{H} + 2\cdot\text{OH} + 2\text{H}_2$, g) $\text{NaB(OH)} + \cdot\text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$, h) $\text{NaOBH} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, i) $\text{NaBO} + \text{H} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, j) $\text{NaB(OH)}_2 + 3\text{H}_2$, k) $\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$.

Reaksiyon ortamında serbest $\cdot\text{OH}$ radikallerinin mevcut olduğu ortamda NaBH_2 molekülünden bir adet H atomunun koparak yüzeye bağlanması için gereken net enerji miktarı 0,72 eV olarak hesaplanmıştır. Bu ara durum aynı zamanda gaz fazı reaksiyonu sırasında da görülen enerji pikinin olduğu ara durumdur. Ortamda serbest olarak bulunan $\cdot\text{OH}$ radikallerinden birisinin NaBH yapısına bağlanmasıyla oluşan NaHBOH molekülünün olduğu ara durum reaksiyon ortamına net olarak 5,42 eV enerji verilmesine sebep olmaktadır. Benzer şekilde ekzotermik olan bu reaksiyon ara adımına benzer şekilde NaOBH bağlı ara duruma erişmek için NaHBOH molekülünden bir H koparılması ve reaksiyon ortamına net olarak 0,5 eV enerji aktarılması gerekmektedir. Gaz fazı enerji davranışıyla paralel bir şekilde NaOBH molekülünden bir H atomunu koparmak reaksiyon ortamına 0,36 eV net enerji girdisi gerektirir. Bu aynı zamanda $\cdot\text{OH}$ radikalleri vakum ortamındayken $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerinde görülen ikinci enerji pikidir. Reaksiyon ortamındaki ikinci $\cdot\text{OH}$ radikalinin NaBO molekülündeki B atomuna, yüzeyde bağlı halde bulunan H atomunun ise O atomuna bağlanmasıyla $\text{NaB}(\text{OH})_2$ oluşumu ekzotermik bir adımdır ve reaksiyon ortamına 4,40 eV gibi oldukça ciddi bir enerji aktarılmasına sebep olmaktadır. Reaksiyonun son adımına gelmek için aynı geçiş içerisinde iki adet H atomunun aynı anda kopması durumuyla karşılaşilmektedir. Bu geçiş, ara durumlar arasında net olarak 0,27 eV enerji katkısı sonucunda gerçekleşen endotermik bir adımdır.

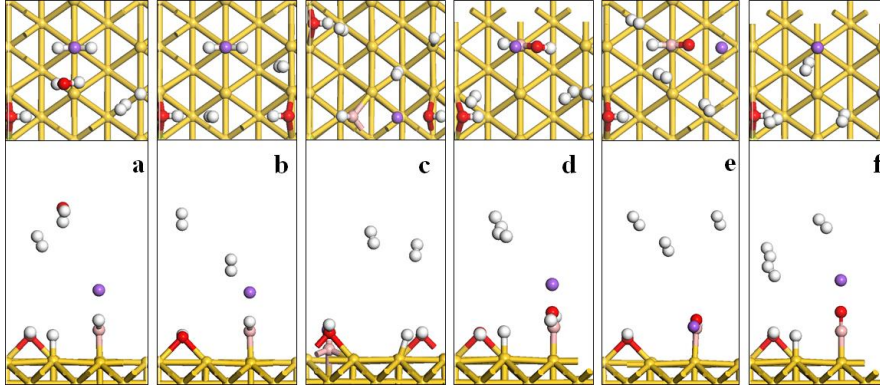


Şekil 8.15. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerinde değişimi.

·OH radikallerinin yüzeye tutunduğu durum için Au(110) yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

Ara durum molekülleri içerisinde ·OH radikallerinin yüzeye bağlı oldu durumda Au(100) yüzeyi üzerindeki toplam enerji farkları Şekil 8.15’ de mavi çizgiler ile gösterilmiştir. İlgili konfigürasyonlar ise Şekil 8.16’ da görülmektedir.

Reaksiyonun NaBH_2 molekülünün yüzeye bağlı olduğu durumda bir su molekülünün kopmasıyla oluşan H ve ·OH radikalleri yüzeye bağlandığında geçiş yine ekzotermiktir. Ancak, 2 eV daha az net enerji girdisi gerektirmektedir. Reaksiyon ortamındaki diğer su molekülü de parçalandığında açığa çıkan ·OH radikali yüzeye bağlanmakta, serbest hale geçen H atomu yüzeye bağlanmış H atomuyla H_2 molekülü oluşturmaktadır. Bu geçiş 0,52 eV değerinde enerjinin dışarıdan aktarılması sonucu gerçekleşir. NaBH_2 molekülünün yanında ·2OH radikalının yüzeye bağlı olduğu ara durum, reaksiyon girdileri enerji düzeyi baz alındığında en yüksek enerjili pik davranışı sergilemektedir. Bu durum gaz fazı reaksiyon yolunun en yüksek enerjili pikiyle farklılık göstermektedir. Yine gaz fazı ve ·OH radikallerinin vakum içerisinde serbest halde bulunduğu durum ile kıyaslanınca NaBH_2 molekülünden bir H’ in koparak NaBH molekülüne erişim süresi ısı veren bir adımdır ve reaksiyon ortamına aktarılan enerji 1,85 eV’ tur. Yüzeye tutunmuş halde bulunan ·OH radikalının NaBH molekülüne bağlanmasıyla elde edilen NaHBOH temelli ara durum oluşumu için 0,26 eV enerjili ekzotermik geçiş söz konusudur. Ekzotermik net iç enerji değişimi trendinin devam ettiği NaHBOH molekülünden H kopmasını temsil eden ara reaksiyon adımı sonucunda neredeyse 1 eV enerji salınımı gerçekleşmiştir. ·OH radikallerinin yüzeye tutunduğu durum için görülen ikinci pik ise NaOBH molekülünden bir H kopması için gerçekleşir ve 0,75 eV net enerji girdisine ihtiyaç duyar.

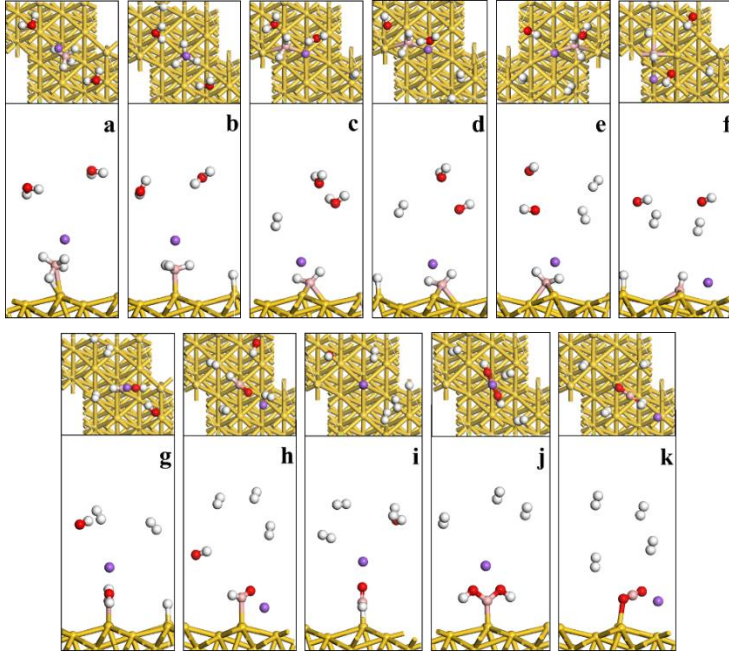


Şekil 8.16. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeyle etkileştiği durumların $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları
 a) $\text{NaBH}_2 + \text{H} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, b) $\text{NaBH}_2 + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$, c) $\text{NaBH} + \text{H} + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$, d) $\text{NaHBOH} + \cdot\text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$, e) $\text{NaOBH} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, f) $\text{NaBO} + \text{H} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$.

8.3.3. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(210)$ üzerindeki reaksiyon mekanizması

$\cdot\text{OH}$ radikallerinin serbest olduğu durum için $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

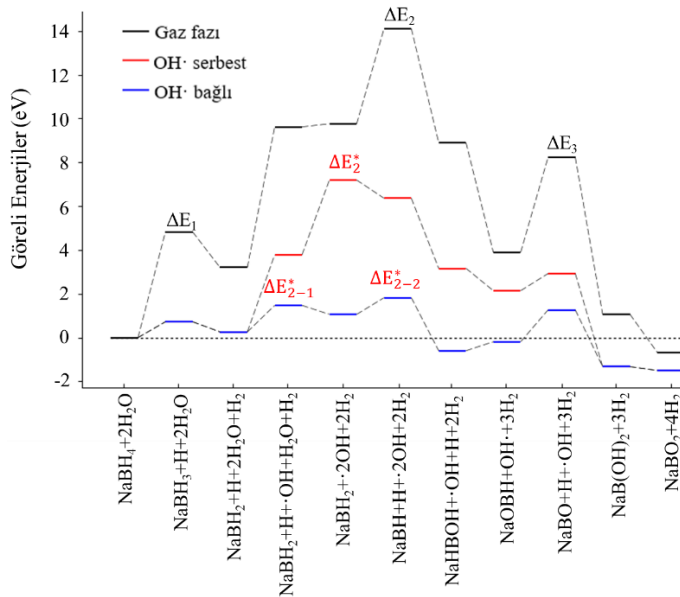
$\cdot\text{OH}$ radikallerinin NaBH_4 hidroliz reaksiyon yolu boyunca serbest halde kaldığı konfigürasyonlar $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerinde Şekil 8.17’ de görülmektedir. Ara durum moleküllerinin $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerindeki bağlı toplam enerji farkları Şekil 8.18’ de kırmızı çizgiler ile gösterilmiştir.



Şekil 8.17. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin $\cdot\text{OH}$ radikalinin serbest halde iken $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{NaBH}_3 + \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{NaBH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, d) $\text{NaBH}_2 + \text{H} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, e) $\text{NaBH}_2 + 2\cdot\text{OH} + 2\text{H}_2$, f) $\text{NaBH} + \text{H} + 2\cdot\text{OH} + 2\text{H}_2$, g) $\text{NaB(OH)} + \cdot\text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$, h) $\text{NaOBH} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, i) $\text{NaBO} + \text{H} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, j) $\text{NaB(OH)}_2 + 3\text{H}_2$, k) $\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$.

NaBH_4 hidroliz reaksiyonu reaksiyon yoluna bağlı olarak vakum ortamında bulunan 2 mol su molekülü ile başlar. NaBH_4 molekülünden bir hidrojen kopması için reaksiyon ortamına net olarak 0,72 eV enerji gerekmektedir. Bu kopma sonucunda oluşan pikin (ΔE_1) ortaya çıktığı reaksiyon adımı gaz fazı reaksiyonu ile uyum sergilemektedir. Reaksiyon yolunu takiben tekrar gerçekleşen hidrojen kopma adımı ısı veren karakterdedir ve reaksiyon ortamına yaklaşık 0,50 eV enerji salarak NaBH_2 molekülünün yüzeye bağlı olduğu reaksiyon adımına geçer. Bu adımdan itibaren ortamdaki birinci su molekülünün kopması ve ortaya çıkan hidrojenin yüzeye bağlanması net olarak reaksiyon ortamının enerjisinin 3,52 eV yükselmesi gerekmektedir. Benzer şekilde ortamda bulunan ikinci su molekülünün parçalanması ve ortaya çıkan hidrojen molekülüyle bir önceki adımda yüzeye bağlı halde bulunan hidrojenin atomunun birleşerek hidrojen molekülü oluşturması için gereken net iç enerji değeri de 2,41 eV olarak tespit edilmiştir. Bu ara durum aynı zamanda reaksiyonun $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerinde $\cdot\text{OH}$ radikallerinin vakum ortamındayken gerçekleştiği yolda enerji pikini (ΔE_2^*) gaz fazına göre farklı bir adımda ortaya çıkarmıştır. Gaz fazında NaBH molekülünün bağlı olduğu adımda ortaya çıkan bu pik (ΔE_2^*), yüzey üzerinde NaBH_2 molekülünün bağlı olduğu durumda ortaya çıkmış ve su molekülünün parçalanmasından

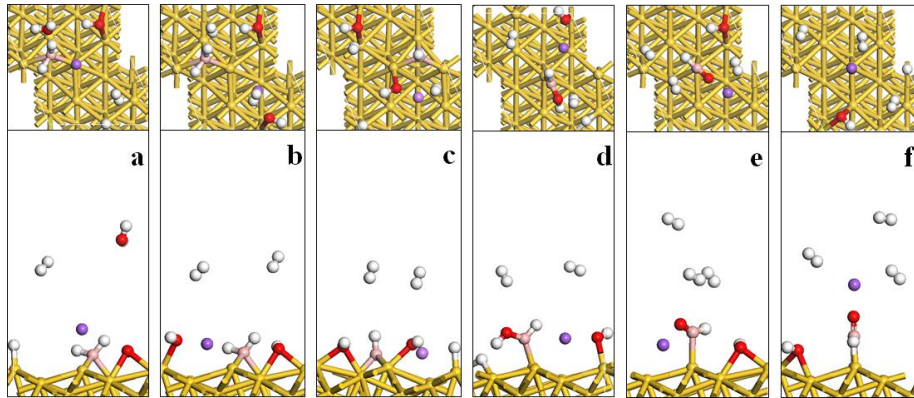
kaynaklanmıştır. Reaksiyon yolunun devamında NaBH_2 molekülünden bir H kopması için gereken net enerji değeri ısı veren adım sonrasında 0,80 eV civarında gerçekleşmiştir. Bu adımdan sonra ortamdaki $\cdot\text{OH}$ radikalleri temel Na-B yapısına bağlanmaya başlamaktadır. NaBH molekülüne $\cdot\text{OH}$ radikalinin bağlanmasıyla NaBHOH bağlı adıma geçilebilmesi sırasında ortama 3,20 eV enerji salınır. Bu molekülden H kopması da ısı veren adım olup net olarak 1 eV enerji salınımına sebep olmaktadır. Reaksiyon yolunu takiben, NaOBH molekülünden bir adet H kopması sonucunda NaBO molekülünün bağlı olduğu adıma geçilmesi için reaksiyon ortamına net olarak 0,78 eV enerji gerekmektedir. Bu adım ve sahip olduğu bağl enerji değeri, reaksiyon ortamında ortaya çıkan ve Şekil 8.16’ da görülen ΔE_3 pikinin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu pik, gaz fazı reaksiyonuyla aynı adımda görülmektedir. Reaksiyon ortamında serbest olarak bulunan ikinci $\cdot\text{OH}$ radikalinin ve yüzeye bağlı H atomunun NaBO molekülüne bağlanmasıyla oluşan NaB(OH)_2 molekülü reaksiyon ortamına 4,25 eV net bir iç enerji azalışıyla ifade edilebilir. Bu adım reaksiyon girdileri enerji düzeyi göz önüne alındığında bağl olarak en kararlı ara durum olarak göze çarpmaktadır ve bu durum Şekil 8.18’ de açıkça görülmektedir. Son olarak bu molekülden H atomlarının koparak H_2 molekülü oluşturmaları ve NaBO_2 molekülünün elde edilebilmesi için reaksiyon ortamının iç enerji değeri net olarak 0,18 eV artış göstermektedir. Sonuç olarak reaksiyon sonucunda ortama net olarak -1,5 eV enerji salınmıştır.



Şekil 8.18. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre Au(210) yüzeyi üzerinde değişimi.

·OH radikallerinin yüzeye tutunduğu durum için Au(210) yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

Reaksiyon yolu göz önüne alındığında ·OH radikalleri su moleküllerinin ardışık parçalanmalarından sonra yüzeye bağlanabilmektedir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 8.19’da görülmektedir. NaBH₂ molekülünün yüzeye bağlı olduğu durumda su molekülünün parçalanması sonucu oluşan ·OH radikalinin ve H atomunun yüzeye bağlanması sonucunda mevcut ara durumun enerjisi bir önceki adıma göre 1,21 eV net bir artış göstermiştir. Bu artış, reaksiyon ortamında daha önce görülmeyen yeni bir pikin (ΔE_{2-1}^*) oluşumuna sebep olmuştur ve Şekil 8.18’ de görülmektedir. İkinci su molekülünün parçalanmasıyla oluşan ·OH radikalinin yüzeye bağlanması ve H atomlarının birleşmesiyle meydana gelen yeni adım da iç enerji değerinin bir H atomu kopmasıyla 0,4 eV azalarak ısı vermesiyle bir sonraki NaBH bağlı adıma geçmektedir. 0,76 eV’ luk net enerji gereksinimi sonucu oluşabilecek ara durumlar arası bu geçiş ·OH radikallerinin yüzeye bağlı olduğu durumdaki ikinci enerji pikinin (ΔE_{2-2}^*) oluşumuna sebep olmaktadır. Bu pik gaz fazı reaksiyonuyla aynı adımda görülmektedir.



Şekil 8.19. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin ·OH radikalinin yüzeye etkileştiği durumların Au(210) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları
 a) NaBH₂+H+·OH+H₂O+H₂, b) NaBH₂+2OH+2H₂, c) NaBH+H+2OH+2H₂, d) NaBHOH+·OH+H+2H₂, e) NaOBH+·OH+3H₂, f) NaBO+H+·OH+3H₂.

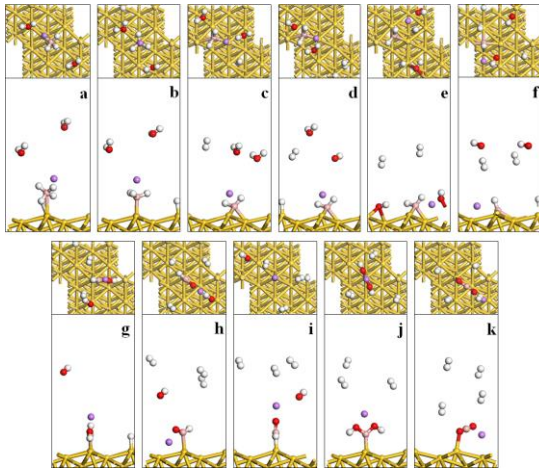
Reaksiyon yolunun devamında, yüzeye bağlı ·OH moleküllerinden birisinin NaBH molekülüne bağlanmasıyla NaBHOH bağlı reaksiyon ara basamağına geçiş iç enerjinin net olarak 2,42 eV azalışı sonucu gerçekleşmektedir. Bu molekülden bir H kopması da ara durumlar arası enerjinin net olarak 0,41 eV artışıyla gerçekleşmektedir. Son olarak NaOBH molekülünden bir H atomu, reaksiyon ortamının net enerji değeri 1,45 eV

arttığında gerçekleşir. NaOB bağlı ara durum enerjisi aynı zamanda reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre Şekil 8.18’ de görülen bir pik davranışı sergilemektedir.

8.3.4 LiBH₄ hidroliz reaksiyonunun Au(210) üzerindeki reaksiyon mekanizması

·OH radikallerinin serbest olduğu durum için Au(210) yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

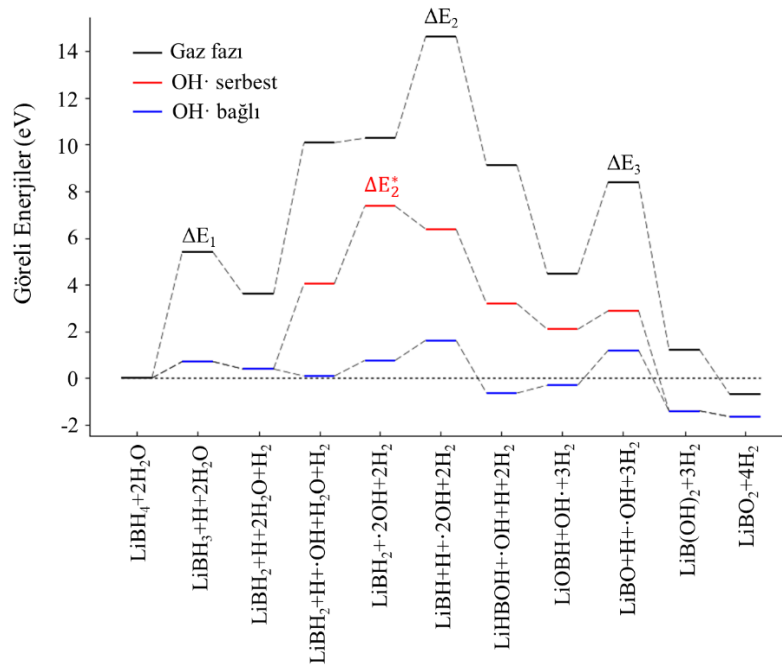
LiBH₄ hidroliz reaksiyonu, daha önce de belirtildiği gibi NaBH₄ hidroliz reaksiyon yolu ile aynı kimyasal süreçleri takip etmektedir. Reaksiyon ara durumlarının bu yüzey üzerindeki konfigürasyonları Şekil 8.20’ de görülmektedir. Bu molekülden bir adet H kopması için gereken net iç enerji değişimi 0,71 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer NaBH₄ için hesaplanan 0,72 eV’ luk değere oldukça yakındır. Bu enerji değişimi aynı zamanda Şekil 8.20’ de görülen ve gaz fazı reaksiyonunda da gözlemlenen bir enerji pikinin (ΔE_1) oluşumuna da sebep olmaktadır.



Şekil 8.20. LiBH₄ hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin ·OH radikalının serbest halde iken Au(210) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) LiBH₄+2H₂O, b) LiBH₃+H+2H₂O, c) LiBH₂+2H₂O+H₂, d) LiBH₂+H+·OH+H₂O+H₂, e) LiBH₂+·2OH+2H₂, f) LiBH+H+·2OH+2H₂, g) LiHBOH+·OH+H+2H₂, h) LiOBH+·OH+3H₂, i) LiBO+H+·OH+3H₂, j) LiB(OH)₂+3H₂, k) LiBO₂+4H₂.

Reaksiyonun devamında NaBH₃ molekülünden bir adet H kopması ve bu atomun bir önceki adımda koparak yüzeye bağlanan H atomuyla birleşerek H₂ molekülü oluşturması için gereken net enerji değeri de bir önceki adıma göre 0,32 eV’ luk ısı veren bir geçiş sonucu gerçekleşmektedir. Bu adımdan sonra reaksiyon ortamı içerisinde serbest halde

bulunan su moleküllerinden ilki parçalanmakta ve oluşan H atomu yüzeye bağlanmaktadır. Bu reaksiyon ara basamağı ise bir önceki adıma göre net olarak 3,75 eV' luk bir enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Diğer su molekülünün parçalanarak H₂ molekülü oluşturması süreci de reaksiyon ortamının iç enerji değerinin 3,32 eV arması sonucu mümkün olabilmektedir. Oluşan yeni ara durum, LiBH₄ hidroliz reaksiyonunun ·OH radikallerinin vakum ortamında serbest kaldığı durum için en yüksek enerji pikinin oluşumuna sebep olmaktadır ve Şekil 8.21' da ΔE_2^* ile gösterilmektedir. Bu enerji pikinin ortaya çıktığı ara durum, gaz fazı reaksiyonunkinden farklıdır. Reaksiyon enerji değişimi bu adımdan sonra genel olarak ısı veren bir davranış sergilemektedir. NaBH₂ molekülünden bir H kopması sonucu NaBH molekülüne geçiş ise reaksiyon ortamının iç enerjisinin net olarak 1 eV azalmasına sebep olmaktadır. Daha sonra NaBH molekülüne bir ·OH radikalının bağlanması ve NaHBOH molekülünden bir H kopması sonucu NaOBH molekülünün oluşmasını sağlayan ara durum geçişleri de iç enerjinin net olarak sırasıyla 3,20 ve 1,10 eV azalması sonucu gerçekleşmektedir.



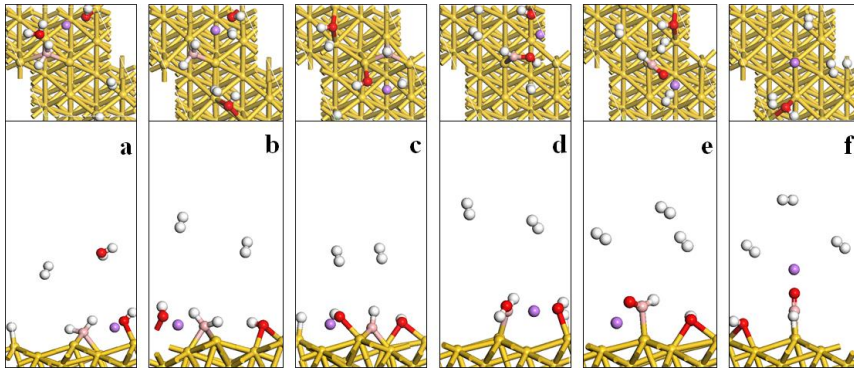
Şekil 8.21. LiBH₄ hidroliz reaksiyonu için üretilen ara durum enerjilerinin reaksiyon girdileri enerji seviyesine göre Au(210) yüzeyi üzerinde değişimi.

NaOBH molekülünden bir H kopması için gereken net iç enerji değişimi yaklaşık 0,8 eV olarak hesaplanmıştır ve reaksiyon sırasında görülen üçüncü enerji pikinin (ΔE₃) oluşumuna sebep olmaktadır. Bu aşamadan sonra reaksiyon ortamında serbest ·OH radikali ile yüzeye bağlı H atomunun temel Na-B yapısına bağlanması sonucu NaB(OH)₂ molekülü

oluşmaktadır ve bu geçiş 3,28 eV net bir enerjinin salındığı ısı veren bir geçiştir. Son adım olan reaksiyon ürünlerinin oluşumu için NaB(OH)_2 molekülünden iki hidrojenin koparak H_2 molekülünü oluşturması gerekmektedir. Bu ısı veren adımın gerçekleşebilmesi için net olarak 0,25 eV' luk bir enerji reaksiyon ortamına salınmaktadır.

·OH radikallerinin yüzeye tutunduğu durum için Au(210) yüzeyi üzerinde reaksiyon enerji davranışı:

Reaksiyonda ·OH radikalının mevcut olduğu adımlar ve yüzeye bağlandığı konfigürasyonlar Şekil 8.22' de görülmektedir. Reaksiyonun dördüncü adımında birinci su molekülünün parçalanmasıyla oluşan serbest haldeki H ve ·OH radikallerinin yüzeye bağlanmaktadır ve reaksiyonun iç enerjisinde 0,3 eV' luk net bir düşme meydana gelmiştir. Bir sonraki adımda ise ikinci su molekülünün parçalanması ve ortaya çıkan H atomunun bir önceki adımda yüzeye bağlanmış haldeki H atomuyla birleşerek H_2 molekülü oluşturması için gereken net enerji gereksinimi de yaklaşık 0,7 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 8.22. LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun ara durum moleküllerinin ·OH radikalının yüzeyle etkileştiği durumların Au(210) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları a) $\text{LiBH}_2 + \text{H} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, b) $\text{LiBH}_2 + \cdot\text{2OH} + 2\text{H}_2$, c) $\text{LiBH} + \text{H} + \cdot\text{2OH} + 2\text{H}_2$, d) $\text{LiHBOH} + \cdot\text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$, e) $\text{LiOBH} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$, f) $\text{LiBO} + \text{H} + \cdot\text{OH} + 3\text{H}_2$.

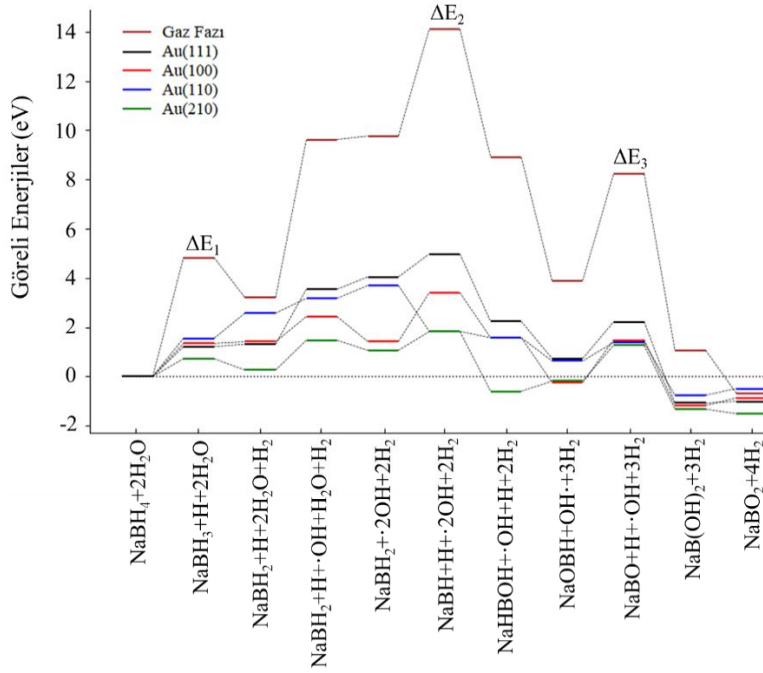
NaBH_2 molekülünün sahip olduğu bir hidrojen atomunun kopması için gereken net enerji değişimi ısı alan reaksiyon olup reaksiyon ortamının net iç enerjisinin 0,86 eV artışı sonucunda gerçekleşmektedir. Bu adımın sahip olduğu toplam enerji değeri reaksiyon girdileri enerji düzeyi göz önüne alındığında en yüksek değere sahip olup ·OH radikallerinin yüzeye bağlandığı reaksiyon yolu göz önüne alındığında bir enerji pikine (ΔE_2) oluşmasına sebep olmaktadır. Bu pik, gaz fazı reaksiyonuyla aynı adımda meydana gelmektedir. Reaksiyonun devamında yüzeye bağlı bir ·OH radikalının NaBH molekülüne

bağlanması ısı veren bir geçiş sonucunda gerçekleşir ve reaksiyon ortamına 2.26 eV enerji salınır. Oluşan NaHBOH molekülünden bir adet H kopması da 0,34 eV ısı alan reaksiyon adımı sonucunda gerçekleşir. Bu adım sonucunda elde edilen NaOBH molekülünde ise tekrar bir H atomu ayırştırmak için reaksiyon ortamındaki enerji miktarı net olarak 1,50 eV kadar artırılmalıdır. Ayrıca bu adım $\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyona serbest veya yüzeye bağlı olarak eşlik ettiği son adımdır. Reaksiyonun bu durum çerçevesinde ortaya çıkardığı son enerji piki de bu adımda görülmektedir.

Yukarıda verilen sonuçlar, $\cdot\text{OH}$ radikallerinin durumlarının reaksiyon enerji davranışını belirlemede son derece etkin oldukları sonucunu doğurmuştur. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, $\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyon ortamında serbest halde bulunmaları, reaksiyon ara durumları arasındaki geçişlerin ortamdaki ısıya daha duyarlı olduğu sonucunu doğurmuştur. Isıya duyarlı olma durumu yani reaksiyon ara basamakları arasındaki geçişlerin endotermiklik miktarları $\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyon yolu boyunca yüzeye bağlanmasıyla azalmıştır. Yani reaksiyon ilerleme esnasında daha az ısıya ihtiyaç duymaktadır.

Şekil 8.23' e bakıldığında reaksiyon ara durumlarının reaksiyon girdileri enerji düzeyine göre enerji farklarının gaz fazına göre ciddi miktarda düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, ardışık enerji farklarının azalmasının ideal katalitik etkinin sonucu olduğu fikrine dayanan Sabatier Prensibiyle uyumaktadır. Yani, katalitik etkinin artması ara durumların sahip oldukları toplam enerji farklarını azaltmalıdır. $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeye başladığı durumlar da tam olarak bu duruma sebep olmaktadır.

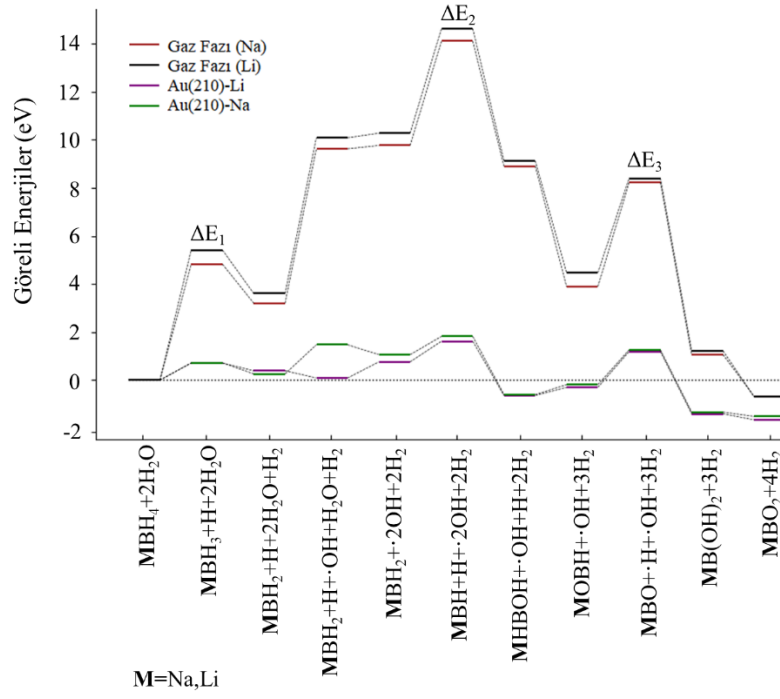
Ayrıca bulgular, Horiuti-Polanyi yaklaşımı çerçevesinde değerlendirilebilir. Bu yaklaşım çerçevesinde gaz fazında, ara durum enerjileri arasındaki toplam enerji farkları, katalitik yüzeyler üzerinde ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeylerle etkileştikleri durumda bütün yüzeyler için azalma eğilimi sergilemiştir. Yani reaksiyon ara durumları arasındaki enerji farkları giderek ya daha ekzotermik olmuş ya da endotermiklik miktarı azalış sergilemiştir. Bu bakış açısı altında reaksiyonun ara durumları arasında katalitik yüzeyler üzerinde daha düşük aktivasyon bariyeri tespit etmek mümkündür.



Şekil 8.23. NaBH₄ hidroliz reaksiyonu ara durumları içerisinde yer alan ·OH radikallerinin bütün Altın yüzeylerine başlandığı durumda oluşan görel enerji değişimleri.

Burada önemli noktalardan birisi de şudur: YFT hesaplamaları çerçevesinde önerilen ara durumlar yüzey üzerinde kararlı bir ara durum geometrisine sahipse, iki ardışık ara durumlar arasında bir geçiş durumu yer almalıdır. Bu fikre dayanarak, reaksiyonun ara durumları arasındaki enerji farklarının azalması aynı zamanda reaksiyonun daha kolay gerçekleşeceği yüzeylerin tespit edilmesine olanak sağlayabilir. Bu bilgiden yararlanarak Au(210) yüzeyinin NaBH₄ hidroliz reaksiyon yolunun ilk yarısında en aktif yüzey olduğu sonucuna varılabilir. Diğer yüzeylere bakıldığında kesin bir aktivite ayrılının yapılamadığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 8.23' e bakıldığında LiBH₄ ve NaBH₄ hidroliz reaksiyonu ara durumlarını toplam enerjileri yoluyla elde edilmiş görel enerji diyagramı görülmektedir. Gerek gaz fazı gerekse ·OH radikallerinin yüzeye bağlı durumları için her iki reaksiyon için birbirine yakın görel enerji eğrileri elde edilmiştir. Bu durumda da Au(210) yüzeyinin katalitik aktivitesinin LiBH₄ ve NaBH₄ hidroliz reaksiyonu için benzer olduğu sonucunda ulaşılabilir. Daha kesin ayırım yapmak için geçiş durum hesaplamaları yapılacaktır.



Şekil 8.24. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları ara durumlarının $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerinde elde edilen görelî enerji diyagramı.

9. REAKSİYON GEÇİŞ DURUMLARININ HESAPLANMASI

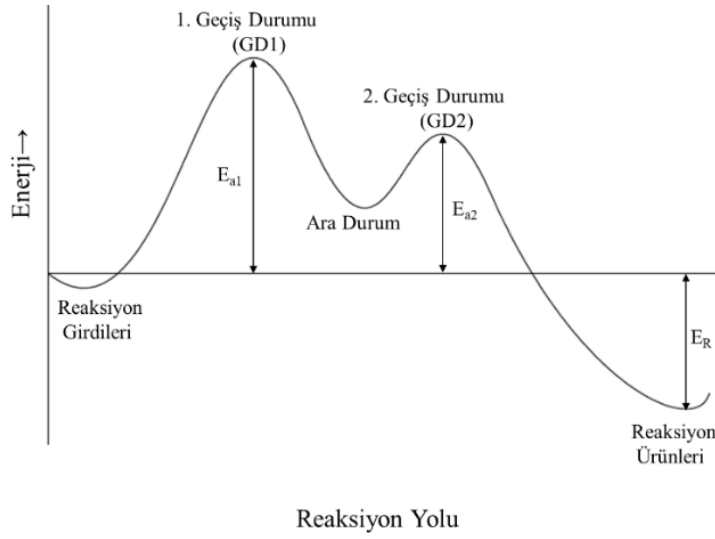
Bölüm-8’ de NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun girdi, ara durum ve ürün molekülleri göz önüne alındığında $\cdot\text{OH}$ radikallerinin vakum ortamında serbest kaldığı ve yüzeye tutunduğu durumlar için iç enerji değişimleri elde edilmiş, $\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyon yolu boyunca yüzeylerle etkileşmelerinin reaksiyon enerji davranışı açısından daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Bu bölüm içerisinde sunulacak sonuçlar $\cdot\text{OH}$ radikalleriyle H_2O moleküllerinin Altın yüzeyleri ve temel Na-B yapılarıyla etkileştikleri konfigürasyonlar için geçiş durum hesaplamalarını kapsamaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi geçiş durumları (GD) kimyasal reaksiyonda reaksiyon girdilerinin ürünlere dönüşmeye başladığı anda oluşan, kararlı olmayan yapılardır. Geçiş durumları, reaksiyon girdileri ve ürünlere göre daha yüksek enerjiye sahiptirler ve bu enerji reaksiyon girdileri enerji düzeyi baz alındığında “Aktivasyon Enerjisi (E_a)” olarak adlandırılır. Ayrıca girdi ve ürünler arasındaki enerji farkı da reaksiyon enerjisi olarak adlandırılır. Aktivasyon enerjileri hesaplanırken, Altın yüzeyleri üzerinde NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonu ara durumlarının en kararlı konfigürasyonları hesaplama zamanı ve hesapsal doğruluk dengesi gözetilerek üretilmiş ve kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi ve reaksiyon enerjisi Eş. 9.1 ve Eş. 9.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$E_a = E_{GD} - E_{Girdi} \quad (9.1)$$

$$E_R = E_{Ürün} - E_{Girdi} \quad (9.2)$$

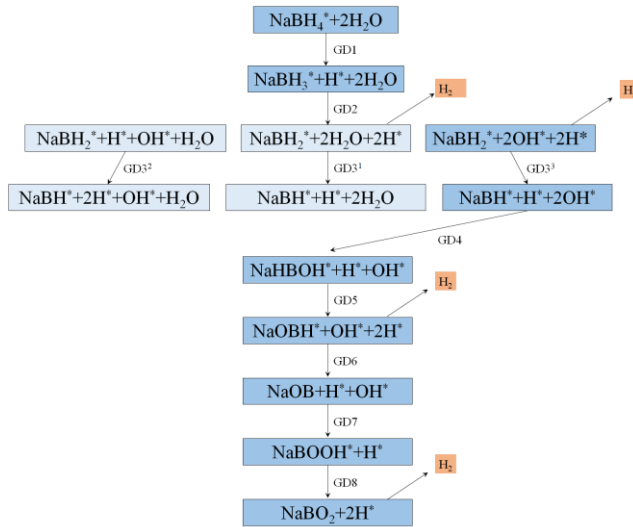
Eşitlik 9.1’ de görülen E_{GD} , geçiş durumunun ve E_{Girdi} ise reaksiyon girdilerinin enerjisidir. Eşitlik 9.2’ de görülen $E_{Ürün}$ ise reaksiyon ürünlerinin enerjisidir. Bir kimyasal reaksiyonun girdi ve ürün molekülleri arasında birden fazla ara durum oluşması ihtimali de oldukça yüksektir. Buna göre reaksiyonlar girdilerden ürünlere doğru ilerlerken, ortalama yaşam süreleri geçiş durumlarından daha uzun olan belirli bir ara durum grubunu izleyerek devam ederler. O halde ardışık ara durumlar arasında da belirli geçiş durumları mevcut olmalıdır.



Şekil 9.1. Bir kimyasal reaksiyonun enerji grafiği.

Aktivasyon enerjileri baz alınarak elde edilecek en önemli bilgi, farklı yüzeylerin aktivitelerinin aynı girdi-ürünler ya da iki ardışık ara durum arasında nasıl değişeceği konusunda kıyaslanabilmesidir. O halde aynı başlangıç ve bitiş konfigürasyonu temel alınarak oluşturulacak geçiş durum enerjileri yani aktivasyon enerjileri kıyaslanarak farklı katalizörlerin aktiviteleri kıyaslanabilir. Bu çalışmada katalizör olarak Au(111), Au(100), Au(110) ve Au(210) yüzeyleri kullanılmaktadır.

Bir önceki bölümde önerilen reaksiyon yolu göz önüne alındığında, bazı ara durumlar arası geçişte birden fazla olayın gerçekleştiği görülmektedir. Örneğin, Tablo 5.1 dikkatle incelendiğinde, 4. ve 5. ara durumlar arasındaki geçişte vakum ortamında serbest olarak durmakta olan H_2O molekülü parçalanmakta, ortaya $\cdot OH$ ve H radikalleri çıkmakta ve H radikali ile yüzeye bağlanmış halde duran H atomu bir araya gelerek H_2 molekülünü oluşturmaktadırlar. Ancak geçiş durum hesaplamaları yaparken katalizörler yüzeyler üzerinde gerçekleşen her iki durum arasında sadece hidrojen kopma davranışının gözlemlenmesi amaçlanmasından ötürü reaksiyon yolu bu doğrultuda yeniden düzenlenmiştir. Yenilenen reaksiyon güzergahı Şekil 9.1' de görülmektedir.



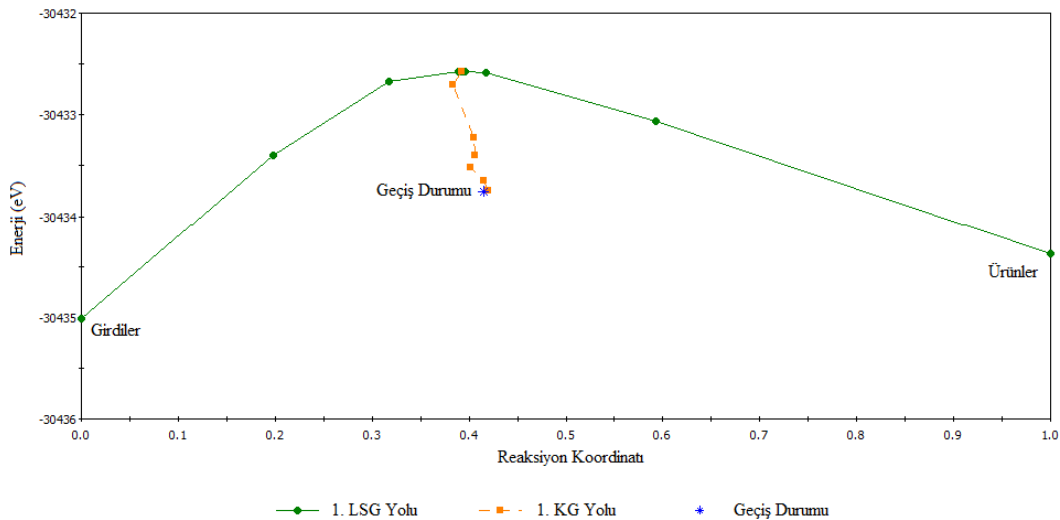
Şekil 9.2. NaBH₄ hidroliz reaksiyonu için gözden geçirilmiş reaksiyon yolu.

Yeniden düzenlenen reaksiyon mekanizması incelendiğinde Çizelge 5.1’ de görülen mekanizmaya göre bazı farklılıklara sahip olduğu görülür. Bunlardan ilki NaBH₂ molekülünün NaBH’ a parçalanmasını (Şekil 9.2’ de görüldüğü gibi) 3 farklı reaksiyon çevresinde incelememize olanak sağlayan 3 numara ile gösterilen geçiş durumları topluluğudur. GD3¹ ile tanımlanan ilk geçiş durumu belirtilen parçalanmanın ortamdaki 2 mol su eşliğinde gerçekleştiğini belirtmektedir. GD3² geçiş durumuna ortamdaki bir su molekülünün parçalanmasıyla yüzeye bağlanmış H atomu ve ·OH radikali eşlik etmektedir. GD3³ geçiş durumunda ise iki su molekülü de parçalanarak ortaya çıkan 2 ·OH radikali yüzeye bağlanmıştır ve ortaya çıkan iki H atomu da birleşerek H₂ molekülünü oluşturmuştur. Şekil 9.2’ye bakıldığında hidrojen kopmaları sonucunda eğer yüzeye tutunmuş H atomu sayısı çift ise, bu iki atom birleşerek H₂ molekülünü oluşturur ve yüzeyden salınır. Tek ise yüzeye bağlı halde bulunur. Yenilenen reaksiyon yolunda su parçalanmaları ve yüzeye bağlanmış iki adet H atomunun birleşerek H₂ molekülü oluşturması için reaksiyon ara basamakları çerçevesinde geçiş durumu hesaplamaları yapılmamıştır.

Au(210) yüzeyi üzerinde incelenen LiBH₄ hidroliz reaksiyonu için de Şekil 9.2’ de verilen yol izlenmiştir. Bu yüzey üzerinde NaBH₄ hidroliz reaksiyonu ara durumları için mümkün konfigürasyonlar üretildikten sonra sadece alkali metal atomu değişimi yapılarak elde edilen girdi, ürün ve geçiş durum enerjileri temel alınarak yapılacak aktivite tartışmasında direkt bir kıyaslama imkanı elde edilmek istenmektedir.

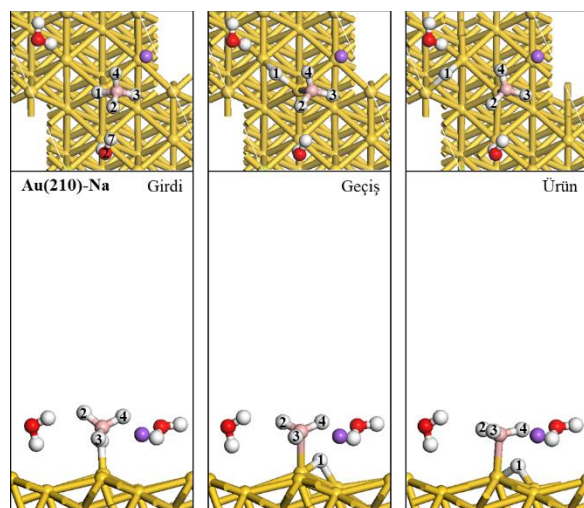
CASTEP paket programı yardımıyla reaksiyon geçiş durumlarının hesaplandığı algoritma olan LST/QST metodunun matematiksel temeli Bölüm-3’ de verilmiştir. Bu algoritma ile geçiş durumu hesaplanması için ilk olarak reaksiyon girdilerinin ve ürünlerinin minimum enerjili geometrileri elde edilir.

İkinci adımda, reaksiyonun girdi ve ürün konfigürasyonları elde edildikten sonra reaksiyon girdileri ve ürünleri üzerindeki atomlar eşleştirilirler. Bu işlem, CASTEP paket programında yer alan “Reaksiyon Önizleme” kısmından gerçekleştirilir. Atomlar eşleştirildikten sonra girdi ve ürün konfigürasyonlarını birleştiren bir yolak elde edilir. Bu işlem sayesinde seçilen girdi ve ürün konfigürasyonlarının doğruluğu test edilir. Yolak, iki konfigürasyonu birleştiren atomik hareketleri görüntülü olarak gözlemlememize olanak tanır. Bu yolak, doğru seçilmiş girdi ve ürün konfigürasyonları için iyi bir yaklaşımdır. Geçiş durum hesaplamaları sonucunda elde edilen sonuçlar ile uyum içindedir. CASTEP programının hesaplama panelinde iş olarak “TS Search” kısmı seçilir ve simülasyon kriterleri belirlenerek simülasyon başlatılır. Hesaplamalarda “Komple LSG/QSG prosedürü” seçilmiştir. RMS yakınsama değeri $0,25 \text{ eV/\AA}$, kesilim enerjisi değeri 500 eV , öz uyumlu alan (SCF) toleransı $2 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ olarak kullanılmıştır. Ters uzay örneklemeleri Au(111), Au(100) ve Au(210) yüzeyleri için $3 \times 3 \times 1$, Au(110) yüzeyi için $2 \times 3 \times 1$ Monkhorst-Pack k-nokta setleri için gerçekleştirilmiştir. Bölüm-3’ de belirtildiği gibi simülasyonlar sırasıyla LSG-KG-KSG hesaplamalarını içerir. LSG/QSG yöntemi kullanılarak yapılan geçiş durum hesaplamaları sırasında oluşan enerji değişimleri ise Şekil 9.3’ de görülmektedir.



Şekil 9.3. LSG/KSG metodu ile hesaplanmış enerji grafiği.

Şekil 9.3’de reaksiyon ara basamağının girdi ve ürün moleküllerinin enerjileri ve koordinatları ile elde edilen geçiş durumunun enerji ve koordinatları görülmektedir. Örnek olarak Şekil 9.4’de ise NaBH_4 molekülünden 2 mol su varlığında bir hidrojen atomu koparmak için önerilen girdi ve ürün geometrileri ile geçiş durum hesaplamasıyla elde edilen geçiş durum geometrisi görülmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi, girdi ve ürün geometrileri sistemin istenilen parçalanma davranışına uygun olaak üretilmiş, geçiş durumu ise bu iki durum temel alınarak elde edilmiştir. Bu durumlara ait hesaplanmış enerji değerleri *.castep formatlı dosya içerisinde verilmektedir. Çizelge 9.1’ de *.castep dosyasının içerisinde sonuç olarak verilen değerler kullanılarak oluşturulmuştur.



Şekil 9.4. NaBH_4 ve 2 mol su ile oluşan hidrojen kopma reaksiyonu için başlangıç, geçiş ve son durumları.

Çizelge 9.1 Geçiş durumu hesaplamaları sonucunda elde edilen çeşitli enerji değerleri.

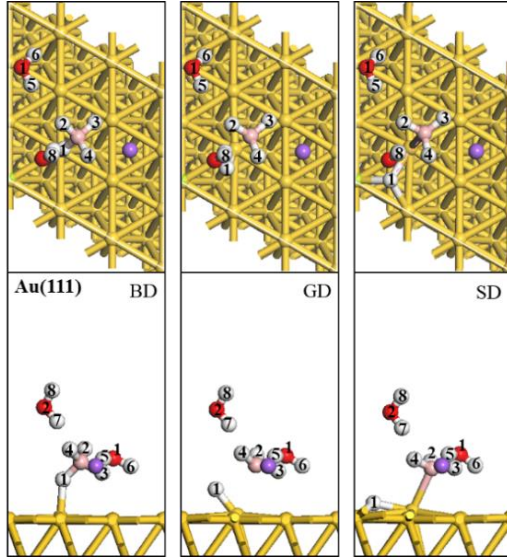
Reaksiyon Ara basamağına İlişkin Bazı Parametreler	Energiler (eV)
Girdi Enerjileri	-31644,84
Ürün Enerjileri	-31645,34
Geçiş Durum Enerjisi	-31644,62
Geçiş Durum Koordinatı	0,41
Girdi Enerjisine göre Hesaplanan Bariyer	1,25
Ürünlerin Enerjisine göre Hesaplanan Bariyer	0,61
Reaksiyon Enerjisi	0,64

9.1. $\text{NaBH}_4^* + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GD1} \rightarrow \text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O}$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 ve LiBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

Altın yüzeyleri üzerinde ilk olarak Metal Borhidrür molekülleri yüzeyler üzerinde minimum enerjili konfigürasyonlarına konumlandırılmış ve reaksiyon ortamında bulunan 2 mol su molekülü ile etkileşmeye bırakılmışlardır. Etkileşmeye bırakıldıkları durumlar temel alınarak NaBH_4 molekülünün bütün Altın yüzeyleri üzerinde, LiBH_4 molekülünün ise sadece Au(210) yüzeyi üzerinde bir hidrojenini kopartmak için gerekli olan başlangıç, geçiş ve son durum konfigürasyonları ile aktivasyon bariyeri değerleri tespit edilmiştir. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için Şekil 9.2’ de görülen ilk geçiş durumunun (GD1) bütün Altın yüzeyleri için elde edilen girdi, geçiş durumu ve ara ürün konfigürasyonları Şekil 9.5-9.8’ de, bağ uzunluklarının gaz fazı bağ uzunluklarına göre değişimi ise Çizelge 9.2’de görülmektedir.

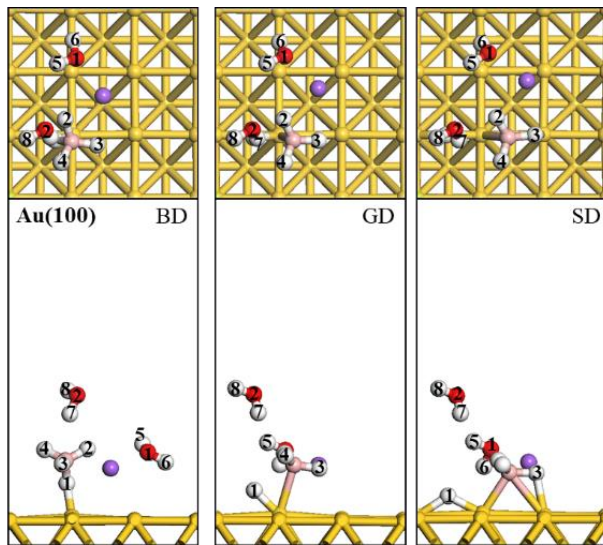
Çizelge 9.2. NaBH_4 ve LiBH_4 moleküllerinin BH_4 kısımlarının Altın yüzeyler üzerinde su ile etkileştikleri durumda bağ uzunlukları.

GD1	Bağ Uzunlukları (Å)				
		B-H1	B-H2	B-H3	B-H4
NaBH_4	Gaz Fazı	1,20	1,24	1,24	1,24
$\text{NaBH}_4/\text{Au}(111)$	RG	1,29	1,22	1,24	1,23
	GD	2,33	1,20	1,21	1,22
	RÜ	3,36	1,21	1,22	1,22
$\text{NaBH}_4/\text{Au}(100)$	RG	1,32	1,22	1,22	1,21
	GD	2,22	1,21	1,20	1,20
	RÜ	3,09	1,21	1,26	1,20
$\text{NaBH}_4/\text{Au}(110)$	RG	1,28	1,22	1,28	1,21
	GD	2,13	1,22	1,30	1,19
	RÜ	3,09	1,21	1,29	1,22
$\text{NaBH}_4/\text{Au}(210)$	RG	1,32	1,22	1,22	1,22
	GD	2,72	1,22	1,24	1,22
	RÜ	4,00	1,22	1,22	1,22
LiBH_4	Gaz Fazı	1,19	1,24	1,24	1,24
$\text{LiBH}_4/\text{Au}(210)$	RG	1,31	1,21	1,23	1,22
	GD	2,88	1,21	1,24	1,23
	RÜ	4,01	1,21	1,21	1,22



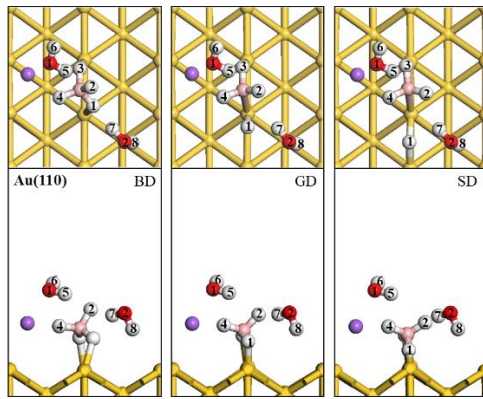
Şekil 9.5. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(111) yüzeyinde reaksiyon ara basamağı incelendiğinde, B atomuyla 1,29 Å uzunluğunda bağ yapan H atomu geçiş durumunda B atomundan 2,33 Å, son durum da ise yüzeyin hcp noktasında 3,36 Å mesafede denge konumuna ulaştığı görülmektedir. Şekil 9.2’ de verilen reaksiyon yolunun ilk basamağının Au(111) yüzeyinde gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi Tablo-2’ den görüleceği gibi 0,94 eV iken reaksiyon enerjisi 0,42 eV’dir. Bu durum Au(111) yüzeyinde reaksiyonun ilk H parçalanma sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. Başlangıç, geçiş ve son durum konfigürasyonları Şekil 9.5’ de görülmektedir.



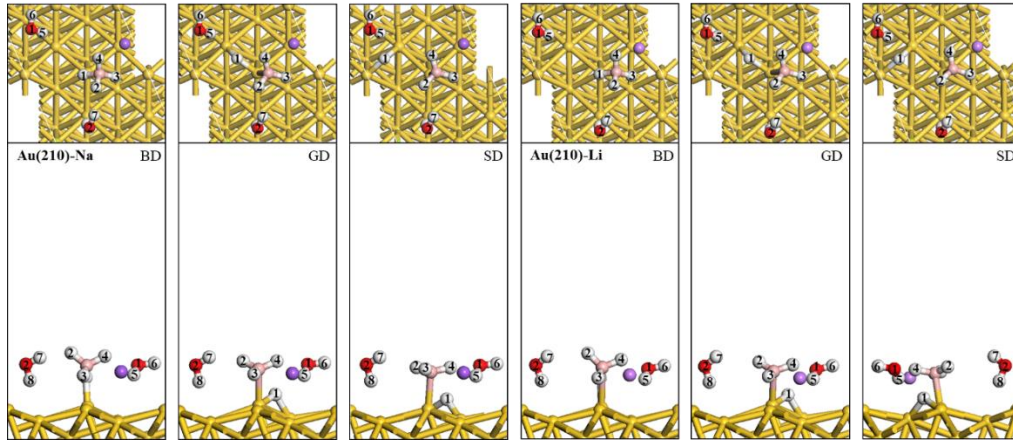
Şekil 9.6. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(100) yüzeyinde ise Şekil 9.6' de görüldüğü gibi atom üstü konuma bağlanan 1 numaralı H atomu, geçiş durumunda B atomundan 2,22 Å kadar uzaklaşmaktadır. Son durumda ise yüzeyin köprü konumuna bağlanan H atomu yine B atomuna 3,09 Å uzaklıktadır. Reaksiyonun ilk adımının Au(100) yüzeyinde gerçekleşmesi için reaksiyon girdilerinin enerji seviyesine göre 0,62 eV' luk aktivasyon bariyerinin aşılması gerekmektedir. Reaksiyonun bu adımı sonlandıktan sonra sistem, reaksiyon girdilerine göre 0,36 eV daha uyarılmış vaziyettedir. Bu değer endotermik geçişi işaret etmektedir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.6' de görülmektedir.



Şekil 9.7. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(110) yüzeyine bakıldığında reaksiyonun ilk adımının gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji, yani aktivasyon bariyeri 0,78 eV olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon sonlandıktan sonra ise, Au(111) ve Au(100) yüzeylerine benzer şekilde son durum reaksiyon girdi enerjilerine göre 0,37 eV daha uyarılmış haldedir. Bu durum, reaksiyonun endotermik yani ısı alan bir reaksiyon olduğu sonucunu vermektedir. Ana yapıdan kopan hidrojen atomu geçiş durumunda 2,13 Å uzaklaşarak, son durumda 3,08 Å uzaklıkta kısa köprü konumuna yerleşir. Başlangıç, geçiş ve son durum konfigürasyonları Şekil 9.7' de görülmektedir.



Şekil 9.8. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.

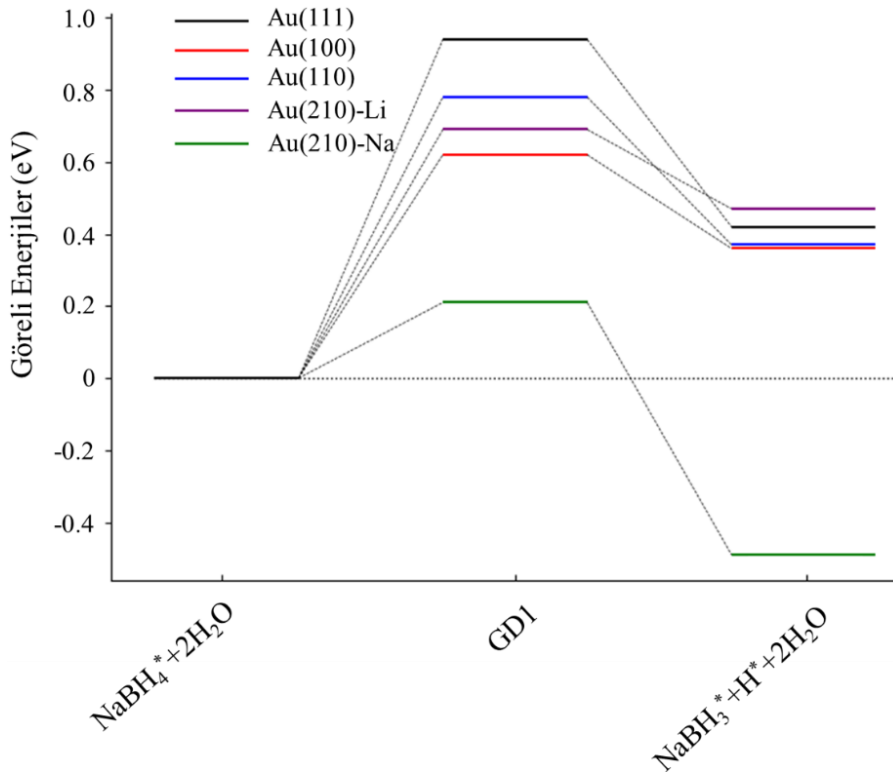
NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ilk H kopma reaksiyonu ise Şekil 9.8’ de görülmekte olan Au(210) yüzeyi üzerinde dikkat çekici sonuçlar sergilemektedir. İlk H atomunun kopması için aktivasyon bariyeri 0,22 eV olarak tespit edilmiştir ve reaksiyon adımı bittiğinde son durumun reaksiyon girdilerine göre enerjisinin -0,47 eV daha düşük olduğu bulgusu elde edilmiştir. Bu sonuç, reaksiyonun ilk adımının NaBH_4 hidroliz reaksiyonu sadece Au(210) yüzeyi üzerinde ekzotermik (ısıveren) olduğunu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Geçiş durumunda B atomundan 2,77 Å mesafede bulunan H atomu, son durumda ise 4,00 Å uzaklıktaki f bölgesinde yüzeye tutunmuştur. LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonlarının ilk H kopma olayını gösteren konfigürasyonlar Şekil 9.8’ da verilmiştir.

Diğer yüzeylerden farklı olarak Au(210) yüzeyi üzerinde iki farklı reaksiyon gerçekleşmektedir. LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun Şekil 9.8’ de verilen ilk reaksiyon adımının gerçekleşmesi için aşılması gereken aktivasyon bariyeri 0,69 eV olarak tespit edilmiştir. Bu bariyer aşıldıktan sonra sistem ancak 0,22 eV enerjiyi reaksiyon ortamına geri vermekte, son durum ise reaksiyon girdilerinden 0,47 eV uyarılmış halde bulunmaktadır. Endotermik olan bu geçiş sırasında temel Li-B yapısında kopan hidrojen geçiş durumunda B atomundan 2,88 Å kadar uzaklaşmakta, son durumda ise 4,01 Å uzaklıkta yüzeyin f noktasında tutunmaktadır.

Yüzeyler üzerinde ilk H kopma reaksiyonu için başlangıçı geçiş ve son durumlar için elde edilmiş toplam enerji ve bu değerler yardımıyla elde edilmiş göreceli enerjiler Çizelge 9.2’ de görülmektedir. Bu göreceli enerjilerin birbirlerine göre değişimleri ise Şekil 9.9’ da görülmektedir.

Çizelge 9.2. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının ilk basamağı için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD	Toplam Enerji-GD	Toplam Enerji-SD	E_a (eV)	E_R (eV)
Au(111)	-35306,55	-35305,60	-35306,13	0,94	0,42
Au(100)	-35303,51	-3530,89	-35303,15	0,62	0,36
Au(110)	-35298,93	-35298,14	-35298,55	0,78	0,37
Au(210)-Na	-31644,84	-31644,62	-31645,34	0,21	-0,49
Au(210)-Li	-30530,46	-30529,77	-30529,98	0,69	0,47



Şekil 9.9. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun ilk H kopma adımı için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.

Çizelge 9.2' de sunulan veriler yardımıyla Şekil 9.9' de verilen reaksiyon enerji diyagramı, Au(210) yüzeyinin NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun ilk adımı için en aktif yüzey olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Diğer yüzeylerin aksine reaksiyonun bu adımı oldukça düşük aktivasyon bariyerine sahip olmakta ve reaksiyon enerjisi değeri reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucunu doğurmaktadır. Ayrıca alkali metal atom değişiminin reaksiyon enerji davranışını benzer konfigürasyon üzerinden ciddi bir şekilde değiştirdiği ortaya çıkmıştır.

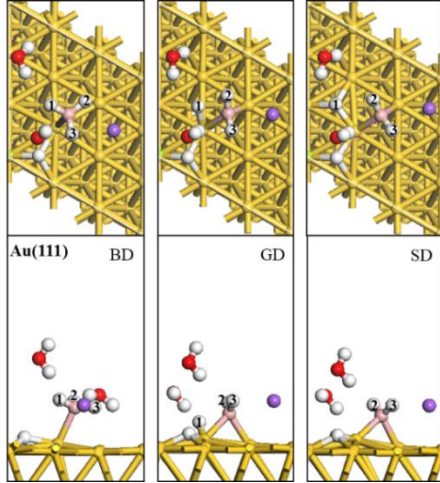
9.2. $\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GD2} \rightarrow \text{NaBH}_2^* + 2\text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O}$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 ve LiBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

Bu kısımda, NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Şekil 9.2' de verilen reaksiyon yolu çerçevesinde Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen GD2 konfigürasyonu ve enerjileri sunulacaktır.

Bu geçiş durumunda, yüzeyler üzerinde su ile etkileşen BH_3 molekülünün iç bağ uzunlukları göz önüne alındığında, bu kısımdan kopan H ile B arasındaki bağ uzunluğu NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için Au(111) yüzeyi hariç bütün yüzeylerde, LiBH_4 hidroliz reaksiyonu için Au(210) yüzeyi üzerinde ciddi miktarda uzama sergilemiştir. Gaz faz bağ uzunlukları ve yüzeyler üzerindeki durumları Çizelge 9.3' de görülmektedir.

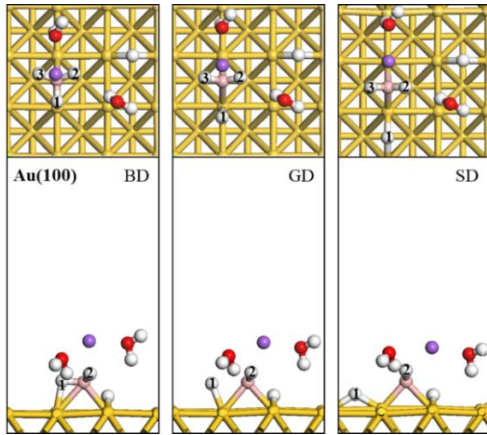
Çizelge 9.3. NaBH_3 ve LiBH_3 moleküllerinin BH_3 kısımlarının Altın yüzeyler üzerinde su ile etkileştikleri durumda bağ uzunlukları.

GD2	Bağ Uzunlukları (Å)			
		B-H1	B-H2	B-H3
NaBH_3	Gaz Fazı	1,20	1,24	1,24
$\text{NaBH}_3/\text{Au}(111)$	RG	1,21	1,22	1,22
	GD	1,84	1,22	1,24
	RÜ	2,92	1,20	1,21
$\text{NaBH}_3/\text{Au}(100)$	RG	1,28	1,22	1,22
	GD	2,14	1,22	1,22
	RÜ	3,08	1,22	1,22
$\text{NaBH}_3/\text{Au}(110)$	RG	1,29	1,21	1,22
	GD	2,03	1,21	1,24
	RÜ	3,14	1,20	1,22
$\text{NaBH}_3/\text{Au}(210)$	RG	1,30	1,22	1,21
	GD	3,25	1,22	1,22
	RÜ	3,21	1,22	1,20
LiBH_3	Gaz Fazı	1,22	1,22	1,18
$\text{LiBH}_3/\text{Au}(210)$	RG	1,30	1,22	1,21
	GD	3,35	1,22	1,22
	RÜ	3,18	1,22	1,20



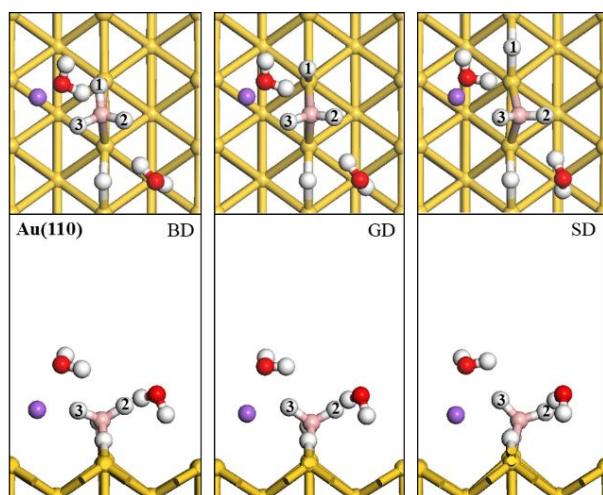
Şekil 9.10. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki ikinci geçiş durumu (GD2) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

$\text{Au}(111)$ yüzeyi göz önüne alındığında, NaBH_3 molekülünün su molekülleri ile yüzey üzerinde etkileştiği durumda molekülün BH_3 kısmının B-H bağ uzunluklarının ciddi miktarda uzama tespit edilmemiştir. Başlangıç durumunda 1,21 Å olan Bor atomu ve kopan H1 atomu arasındaki mesafe geçiş durumunda 1,84 Å olarak tespit edilmiştir. Son durumda ise temel Na-B yapısında kopan H1 indisli atom yüzeyin hcp bölgesine bağlanmıştır. Molekülün BH_2 kısmı ise yüzeyin köprü bölgesine bağlanmıştır. Reaksiyonun enerji değişimine bakacak olursak, aktivasyon enerjisi 1,02 eV olarak tespit edilmiştir. Bu adım $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde sona erdiğinde reaksiyon enerjisi 0,79 eV değerine sahip olmakta; bu da bu geçişin endotermik yani ısı alan bir geçiş olduğu sonucunu doğurmaktadır. $\text{Au}(111)$ yüzeyi için ilgili konfigürasyonlar Şekil 9.10’ de görülmektedir.



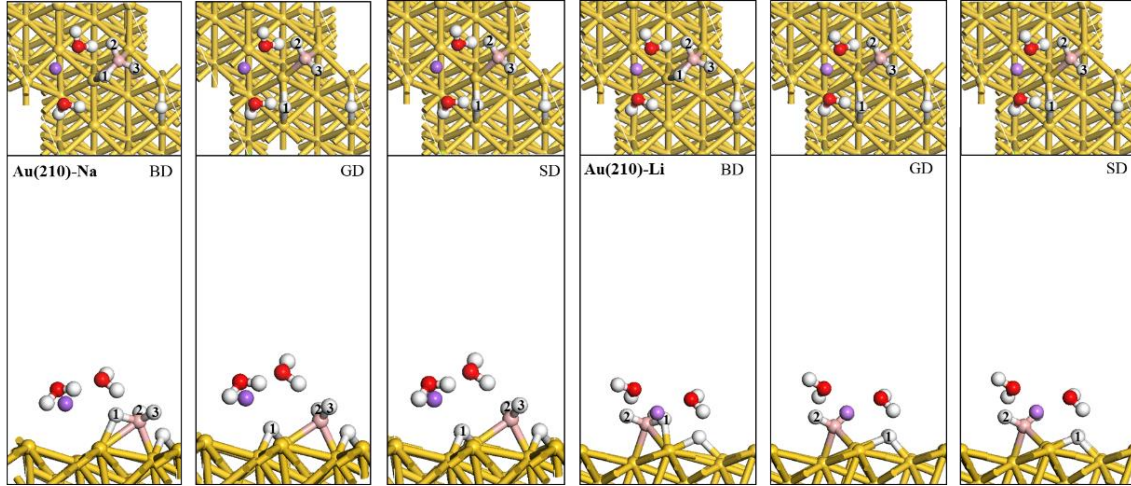
Şekil 9.11. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki ikinci geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(100) yüzeyine bakıldığında NaBH_3 molekülünün bağlarının kayda değer bir uzama sergilediği görülmektedir. Özellikle H1 ile gösterilen kopan hidrojen atomunun reaksiyonun bu ara basamağının başlangıç durumunda bor atomuyla 1,28 Å uzunluklu bağ yaptığı tespit edilmiştir. Geçiş durumunda 2,14 Å olan bu H1-B mesafesi son durumda H1 atomunun köprü pozisyonuna yerleşmesiyle 3,08 Å değerine ulaşmıştır. Reaksiyon enerji davranışına bakıldığında aktivasyon enerjisinin 0,53 eV, reaksiyon enerjisinin ise 0,08 eV olduğu tespit edilmiştir. Bu adımın Au(100) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları Şekil 9.11’ de görülmektedir.



Şekil 9.12. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki ikinci geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(110) yüzeyine bakıldığında, NaBH_3 molekülünün BH_3 iç bağ uzunluklarının da dikkate değer biçimde arttığı görülmektedir. Özellikle BH_3 kısmından kopan H1 atomu reaksiyon adımının başlangıç durumunda bor atomuyla yaptığı bağ, gaz fazı olan 1,20 Å değerinden 1,29 Å değerine uzamıştır. Geçiş durumunda 2,14 Å olan bu mesafe, reaksiyon ara adımının son durumunda 3,08 Å olarak tespit edilmiştir. Son durumda H1 atomu yüzeyin kısa köprü konumuna bağlanmıştır. Reaksiyon enerji değişimlerine bakıldığında, geçiş durumunun başlangıç durum enerjisine göre 0,44 eV yüksek olduğu belirlenmiştir. Son durumun ise başlangıç durum enerjisine göre yalnızca 0,07 eV yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu veriye göre reaksiyonun bu adımı Au(110) yüzeyi üzerinde az da olsa ısı alan bir davranışa sahiptir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.12’ de görülebilir.



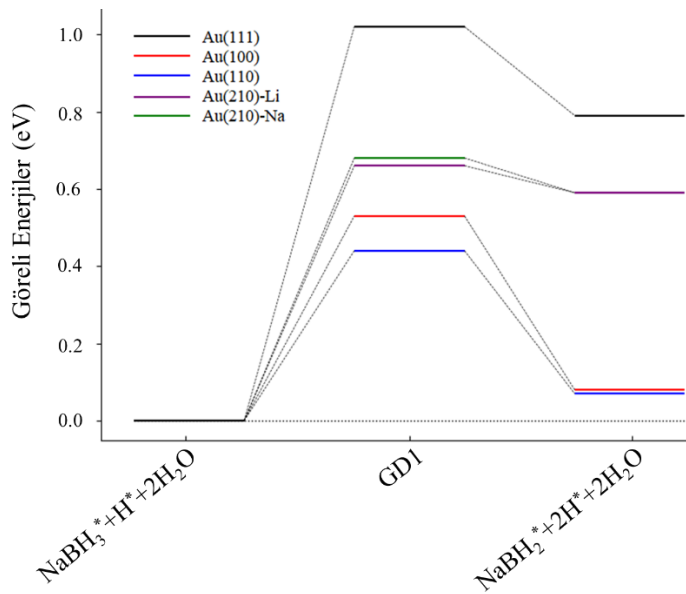
Şekil 9.13. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde ilk H parçalanması için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun GD2 geçişi Au(210) yüzeyi üzerinde incelendiğinde, başlangıç durumunda her iki reaksiyonda metal hidrür molekülünün B-H1 bağ uzunluğunun birbirine eşit ve 1,30 Å olduğu görülmüştür. Diğer bağ uzunluklarında da diğer yüzeyler üzerindeki benzer uzama miktarlarının gerçekleştiği belirlenmiştir. Na varlığında reaksiyonun geçiş durumunda H1 atomu B atomuna 3,25 Å, son durumda ise 3,21 Å uzaklıktadır. Li temelli reaksiyonda ise bu değerler sırasıyla 3,35 Å ve 3,18 Å olarak tespit edilmiştir. Reaksiyonların enerji çerçevesinde bu geçişte benzer durumlar sergilediği tespit edilmiştir. Reaksiyonun geçiş durumu Na ve Li temelli reaksiyonlar için sırasıyla 0,68 eV ve 0,66 eV olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon enerjileri ise endotermik geçişin varlığını ortaya koymuş, her iki yüzeyi için de 0,59 eV olarak tespit edilmiştir. Au(210) yüzeyi üzerinde NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD2 geçişinin ilgili konfigürasyonları Şekil 9.13' de görülmektedir.

Reaksiyonun önemli enerji parametreleri ise Tablo 9.4' de bütün yüzeyler için görülmektedir. Ayrıca bu enerji parametreleri kullanarak toplam enerjiler her bir yüzey için görel olarak elde edilmiştir ve bu değerlerin birbirlerine göre değişimleri Şekil 9.14' de görülmektedir.

Çizelge 9.4. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD2 için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD	Toplam Enerji-GD	Toplam Enerji-SD	E_a (eV)	E_R (eV)
Au(111)	-35306,13	-35305,10	-35305,33	1,02	0,79
Au(100)	-35302,82	-35302,28	-35302,73	0,53	0,08
Au(110)	-35298,55	-35298,10	-35298,48	0,44	0,07
Au(210)-Na	-31644,84	-31644,15	-31644,24	0,69	0,60
Au(210)-Li	-30529,98	-30529,31	-30529,38	0,67	0,60



Şekil 9.14. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun ikinci geçiş durumlarının (GD2) Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.

Reaksiyonun ikinci geçiş durumunun enerji davranışı bütün Altın yüzeyler üzerinde Şekil 9.14' de göstermiştir. Buna göre bir önceki adımda da tespit edildiği gibi Au(111) yüzeyi bu geçişte de en az aktif yüzeydir. Au(110) ve Au(100) yüzeyleri en aktif iki yüzey olarak bu geçiş özelinde göze çarpmaktadırlar. Yine, bir önce adımın tersine, LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonlarının bu adımında Au(210) yüzeyi benzer kinetik ve termodinamik davranışa sebep olmuştur. Aktivasyon ve reaksiyon enerjilerinin neredeyse birbirine eşit oluşu, bir önce adımın aksine bu adımda metal değişiminin etkin olmadığı sonucunu doğurmuştur.

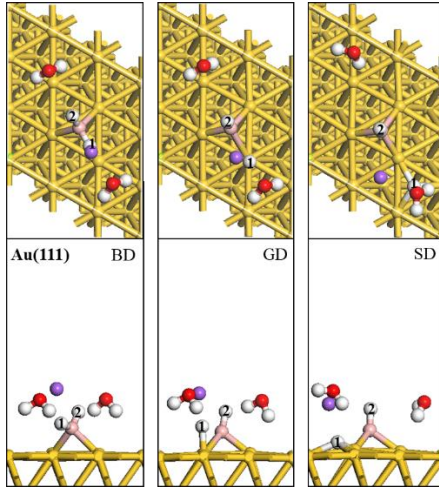
9.3. $\text{NaBH}_2^* + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GD3}^1 \rightarrow \text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O}$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 ve LiBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları reaksiyon yolu devamında oluşan NaBH_2 ve LiBH_2 moleküllerinin, reaksiyon ortamında 2 su molekülü varlığında parçalanmaları sırasında meydana gel bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri Çizelge 9.5’ de görülmektedir.

Çizelge 9.5. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için GD3^1 geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.

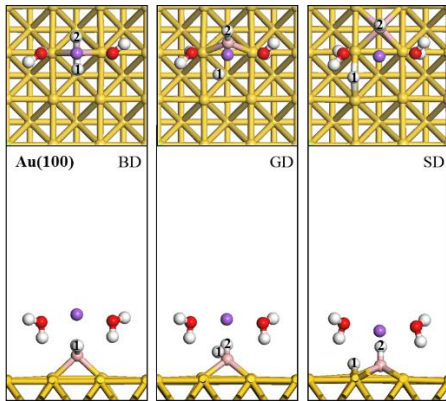
$\text{GD3}^1 (2\text{H}_2\text{O})$	Bağ Uzunlukları (Å)		
		B-H1	B-H2
NaBH_2	Gaz Fazı	1,24	1,24
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(111)$	RG	1,21	1,22
	GD	2,24	1,22
	RÜ	3,76	1,22
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(100)$	RG	1,22	1,22
	GD	2,15	1,20
	RÜ	3,58	1,21
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(110)$	RG	1,22	1,20
	GD	1,50	1,24
	RÜ	3,21	1,20
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(210)$	RG	1,26	1,20
	GD	2,34	1,21
	RÜ	3,26	1,21
LiBH_2	Gaz Fazı	1,27	1,27
$\text{LiBH}_2/\text{Au}(210)$	RG	1,25	1,21
	GD	2,33	1,22
	RÜ	3,21	1,21

$\text{Au}(111)$ yüzeyinin köprü konumuna bağlı halde bulunan NaBH_2 molekülünden 1 ile gösterilen H atomu geçiş durumunda B atomundan 2,24 Å uzaklaşır. Son durumda ise B-H1 mesafesi 3,76 Å olarak ölçülmekte ve molekülün BH kısmı ile H atomu yüzeyin fcc bölgesine bağlanmaktadır. NaBH_2 molekülünden 2 mol su varlığında bir hidrojenini kopartmak için aşılması gereken aktivasyon bariyeri 0,85 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 9.15. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki GD3^1 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

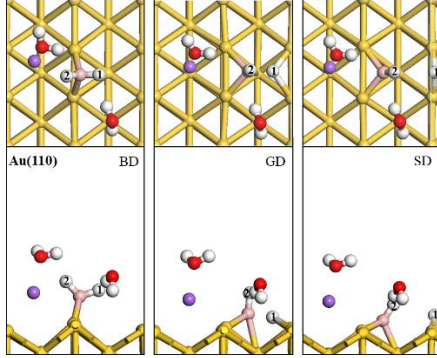
Reaksiyon enerjisinin $-0,39$ eV daha kararlı olması, bu geçişin ekzotermik, yani ısı veren bir geçiş olduğu sonucunu doğurmaktadır. Önerilen başlangıç ve son durum ile hesaplanan geçiş durumları Şekil 9.15' de görülmektedir.



Şekil 9.16. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki GD3^1 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

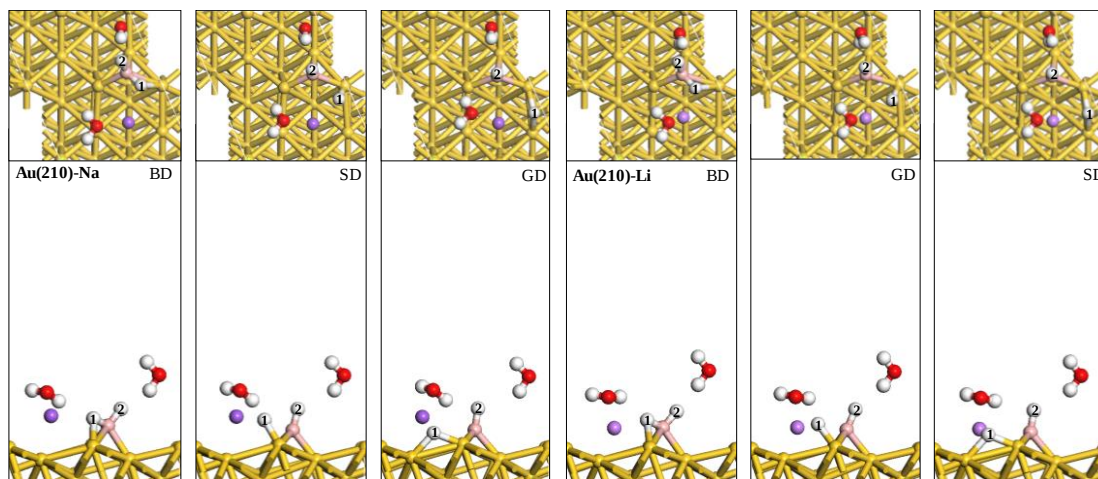
$\text{Au}(100)$ yüzeyine bakıldığında, başlangıçta 2 su molekülü ile yakından etkileşen NaBH_2 molekülünün 1 ile gösterilen H atomunun B atomuyla arasındaki uzaklığın geçiş durumunda $2,15 \text{ \AA}$, son durumda ise $3,58 \text{ \AA}$ olduğu tespit edilmiştir. Ara reaksiyon basamağının son durumunda molekülün BH kısmı yüzeyin 4'lü boşluk kısmına yerleşirken, H atomu da köprü pozisyonunda yüzeye bağlanmıştır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için aşılması gereken aktivasyon enerjisi miktarı ise $1,7$ eV olarak elde edilmiş, $-0,29$ eV'luk reaksiyon enerjisi ise belirtilen reaksiyon adımının $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerinde ısı veren karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Önerilen başlangıç ve son

durumlar ile hesaplama yoluyla elde edilen geçiş durum konfigürasyonları Şekil 9.16’de gösterilmiştir.



Şekil 9.17. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki GD³¹ geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(110) yüzeyine bakıldığında, reaksiyon ara basamağının başlangıç konfigürasyonunda NaBH₂ molekülü kısa köprü pozisyonuna bağlanmıştır. Geçiş durumunda, molekülden kopan 1 numaralı hidrojen (Şekil 9.16) bor atomundan 1,50 Å, son durumda ise 3.21 Å uzaklıktadır. Molekül parçalanmaya başladıktan sonra molekülün BH kısmı yüzeyin e bölgesine, H atomu da kısa köprü pozisyonuna yerleşmiştir. Reaksiyonun belirtilen adımının Au(110) yüzeyi üzerinde gerçekleşmesi için sisteme verilmesi gereken ve aktivasyon enerjisine karşılık gelen değeri 0,63 eV’dir. Reaksiyonun ara basamağının son durumu ise enerji olarak 0,16 eV daha uyarılmış durumdadır. Reaksiyon enerjisi olan bu değeri endotermik davranışa işaret etmektedir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.17’de görülmektedir.



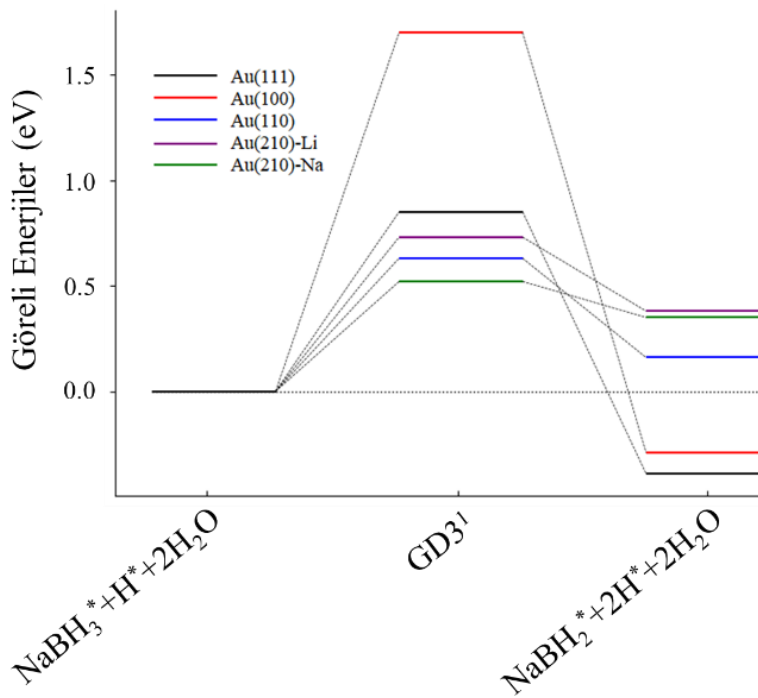
Şekil 9.18. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD3^1 geçişi için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Şekil 9.18' de görüldüğü gibi Au(210) yüzeyi üzerinde önerilen benzer konfigürasyonlara bakıldığında, LiBH_2 ve NaBH_2 molekülleri reaksiyon adımı başlarken yüzeyin d bölgesine bağlanmıştır. Başlangıç durumunda B-H1 bağ uzunlukları Na ve Li varlığında sırasıyla 1,26 Å ve 1,25 Å olarak ölçülmüştür. Geçiş durumunda Li ve Na atomları varlığında bor atomunda sırasıyla 2,33 Å ve 2,34 Å olarak belirlenmiş, bu uzaklık son durumda 3,21 Å ve 3,26 olarak tespit edilmiştir. Son duruma gelindiğinde molekülün BH kısmı yüzeyin d bölgesinde kararlı durum sergilemeye devam etmiştir. Belirtilen reaksiyon adımının Na ve Li varlığında Au(210) yüzeyi üzerinde gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji bariyerleri 0,52 eV ve 0,73 eV olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon enerjileri ise sırasıyla 0,35 ve 0,38 eV olarak hesaplanmış ve her iki durumda da reaksiyonun endotermik olduğu anlaşılmıştır. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.18' de görülebilmektedir.

Reaksiyonun GD3^1 geçişinin yüzeyler üzerinde ortaya çıkardığı enerji parametreleri Çizelge 9.6' da görülmektedir. Elde edilen verilerin birbirlerine göre değişimleri ise Şekil 9.19' da gösterilmiştir.

Çizelge 9.6. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD3^1 için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD	Toplam Enerji-GD	Toplam Enerji-SD	E_a (eV)	E_R (eV)
Au(111)	-35273,59	-35272,74	-35273,98	0,85	-0,39
Au(100)	-35271,25	-35269,55	-35271,54	1,7	-0,29
Au(110)	-35266,39	-35265,76	-35266,23	0,63	0,16
Au(210)-Na	-31612,71	-31612,03	-31612,41	0,52	0,35
Au(210)-Li	-30497,57	-30496,83	-30497,19	0,73	0,38



Şekil 9.19. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun GD3^1 geçiş durumu için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.

Çizelge 9.6 ve Şekil 9.19' e bakıldığında Au(100) yüzeyinin aktivite açısından en düşük yüzey olduğu görülmektedir. Diğer iki düşük indeksli yüzey olan Au(111) ve Au(110) yüzeyleri ise Au(100)'a göre daha aktiftir. Bu yüzeyler üzerinde reaksiyon ara adımı Au(111) ve Au(100) yüzeylerinde ekzotermik, Au(110) yüzeyinde ise endotermiktir. Au(210) yüzeyine gelindiğinde, alkali metal atomu değişiminin aktivasyon enerjisi üzerinde belirleyici olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Benzer konfigürasyonlar üzerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri sonucunda NaBH_2 molekülünün iki mol su varlığında parçalanma bariyeri LiBH_2 molekülü için hesaplanandan daha düşük olarak elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisindeki farklılara rağmen bu iki metal atomunun farklılığı reaksiyon enerjisi açısından bir değişikliğe sebep olmamıştır.

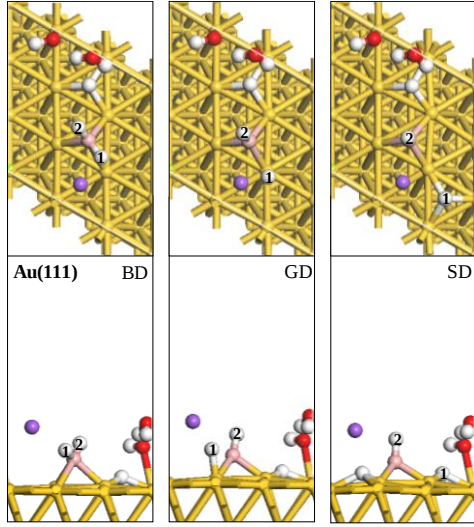
9.4. $\text{NaBH}_2^* + \text{H}^* + \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GD3}^2 \rightarrow \text{NaBH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 ve LiBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

Hidrojen atomu ile 1 adet su molekülünün parçalanmasıyla açığa çıkan $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeye bağlı bulunduğu durumda bütün Altın yüzeylerinde NaBH_2 ve $\text{Au}(210)$ yüzeyinde LiBH_2 molekülünün parçalanmasına ait bazı önemli bağ uzunlukları Çizelge 9.7' de görülmektedir.

Çizelge 9.7. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için GD3^2 geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.

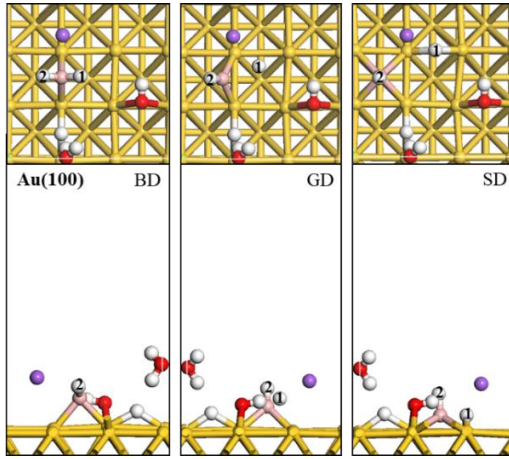
$\text{GD3}^2 (\text{OH} + \text{H}_2\text{O})$	Bağ Uzunlukları (Å)		
		B-H1	B-H2
NaBH_2	Gaz Fazı	1,24	1,24
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(111)$	RG	1,23	1,21
	GD	2,16	1,22
	RÜ	3,69	1,21
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(100)$	RG	1,21	1,21
	GD	2,20	1,20
	RÜ	3,42	1,21
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(110)$	RG	1,20	1,22
	GD	2,01	1,20
	RÜ	5,43	1,20
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(210)$	RG	1,28	1,20
	GD	2,40	1,20
	RÜ	3,24	1,20
LiBH_2	Gaz Fazı	1,27	1,27
$\text{LiBH}_2/\text{Au}(210)$	RG	1,28	1,20
	GD	2,23	1,22
	RÜ	3,14	1,20

Reaksiyonun mevcut adımının $\text{Au}(111)$ yüzeyinde durumuna göz attığımızda, yüzeyin hcp bölgesine bağlanan NaBH_2 molekülünün iç bağlarının Çizelge 9.7' de dikkate değer bir artış sergilemediği görülmektedir. Geçiş durumunda B atomundan 2,16 Å kadar uzaklaşan H atomu, reaksiyonun belirtilen adımının son durumunda ise 3,69 Å mesafede yüzeyin hcp bölgesine bağlanmıştır. Reaksiyon enerji davranışı dikkatle incelendiğinde, reaksiyonun GD3^2 adımının $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde aktivasyon bariyerinin 0,86 eV, reaksiyon enerjisinin ise 0,41 eV olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 9.20. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki $\text{GD}3^2$ geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

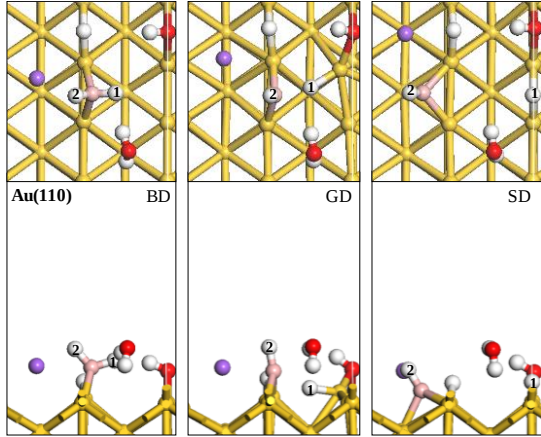
Reaksiyon enerjisi değeri $\text{GD}3^2$ geçişinin $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde ısı alan karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Mevcut adımın $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları Şekil 9.20’ da görülmektedir.



Şekil 9.21. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki $\text{GD}3^2$ geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

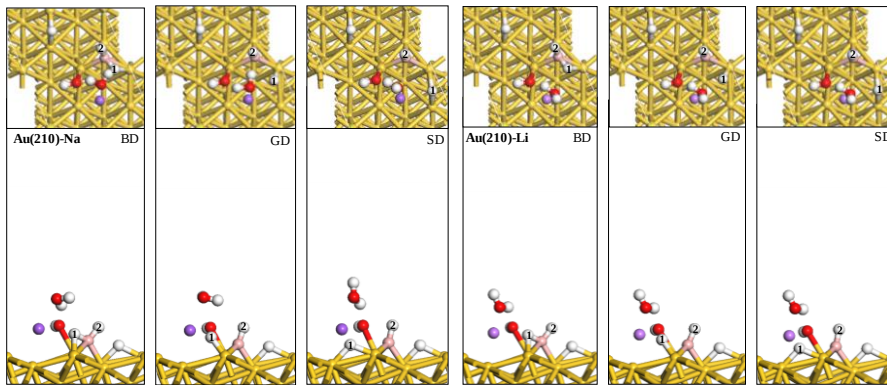
$\text{Au}(100)$ yüzeyine bakıldığında, yüzeyin köprü bölgesine bağlanan NaBH_2 molekülünün B-H1 ve B-H2 bağ uzunluklarında $\text{Au}(111)$ yüzeyine benzer şekilde dikkate değer bir değişim saptanmamıştır. Başlangıçta bor atomu ile 1,21 Å olan bağ mesafesi geçiş durumunda 2,20 Å’ a çıkmıştır. Son durumda ise bu uzaklık 3,42 Å’ a çıkmıştır ve yüzeyin köprü pozisyonuna bağlanmıştır. Aynı yüzey üzerinde reaksiyon ara basamağının enerji davranışına bakacak olursak, 1,86 eV’ luk aktivasyon bariyerinin aşılması reaksiyonun

gerçekleşmesi için yeterli olmaktadır. Reaksiyonun son durumunda reaksiyon ortamından net olarak 0,28 eV alınması gerekliliği, mevcut adımı Au(100) yüzeyi üzerinde endotermik olarak tanımlamaktadır. Önerilen başlangıç ve son durum konfigürasyonları ile elde edilen geçiş durum konfigürasyonu Şekil 9.21’ de görülmektedir.



Şekil 9.22. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki GD3² geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(110) yüzeyinde köprü pozisyonunda bağlı halde bulunan NaBH₂ molekülünün iç bağ uzunlukları dikkate değer bir biçimde artış göstermemiştir. Bu adımda kopan ve geçiş durumunda B atomundan 2,01 Å uzaklıkta bulunan H1 atomu, son durumda 3,42 Å uzaklıkta yüzeyin kısa köprü pozisyonuna bağlanmıştır. Bu adımın Au(110) yüzeyi üzerinde aktivasyon bariyeri 1,54 eV olarak hesaplanmıştır. 0,27 eV değerine sahip olan reaksiyon enerjisi ise bu adımın endotermik yani ısı alan bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun bu adımının Au(110) yüzeyi üzerindeki başlangıç, geçiş ve son durumları Şekil 9.22’ de gösterilmiştir.



Şekil 9.23. NaBH₄ ve LiBH₄ hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD3² geçiş durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumlar.

LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD3^2 geçiş durumunun $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerindeki başlangıç konfigürasyonlarına bakıldığında NaBH_2 molekülünün yüzeyin d bölgesine yerleştiği ve H1-B bağ uzunluklarının her iki reaksiyon için gaz fazı değerlerine göre arttığı tespit edilmiştir. Na ve Li atomu varlığında, geçiş durumu göz önüne alındığında H1-B mesafeleri sırasıyla 2,40 Å ve 2,23 Å olarak tespit edilmiştir. Reaksiyonun son durumunda ise aynı H1-B mesafesi Na ve Li varlığında sırasıyla 3,24 Å ve 3,14 Å olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun belirtilen ara adımın aktivasyon bariyeri değerlerine bakıldığında, Li ve Na varlığında elde edilen değerlerin sırasıyla 0,60 eV ve 0,70 eV olduğu görülmektedir. Reaksiyon enerji değerleri de sırasıyla 0,35 eV ve 0,36 eV olarak tespit edilmiştir. Bu değerler $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerinde, yüzeyde 1 $\cdot\text{OH}$ radikalının bağlı olduğu ve temel yapının su molekülü ile etkileştiği durumda NaBH_2 ve LiBH_2 moleküllerinden bir hidrojen kopmasına yol açan reaksiyonun ısı alan karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun bu adımında Li ve Na varlığında oluşan konfigürasyonlar Şekil 9.23’ de görülmektedir.

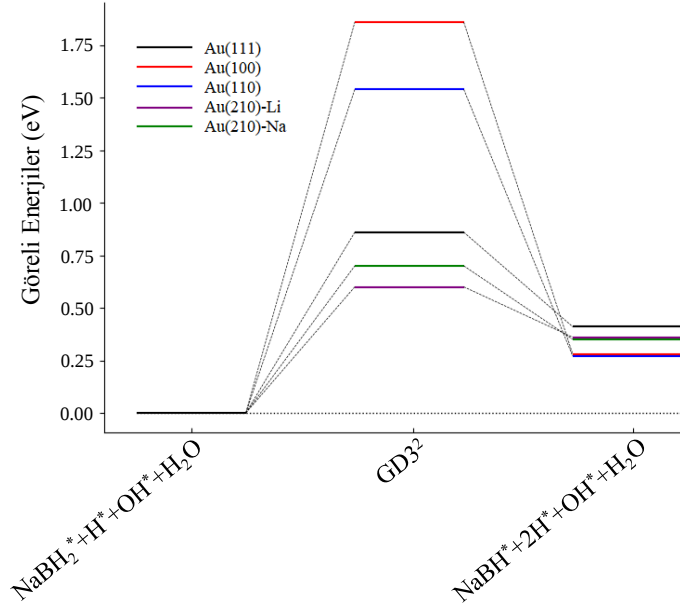
NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun, Altın yüzeyleri üzerinde 1 $\cdot\text{OH}$ radikalının yüzeye bağlı, 1 su molekülünün de temel Na-B ve Li-B yapılarıyla etkileştiği durum için MBH_2 molekülünden bir H kopartmak için gerekli olan adımın aktivasyon ve reaksiyon enerjileri Çizelge 9.8’ de verilmekte olup, bu enerjilerin değişimi Şekil 9.24’ de görülmektedir.

Çizelge 9.8. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD3^2 için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD (eV)	Toplam Enerji-GD (eV)	Toplam Enerji-SD (eV)	E_a (eV)	E_R (eV)
Au(111)	-35272,93	-35272,06	-35272,52	0,86	0,41
Au(100)	-35270,09	-35268,22	-35269,80	1,86	0,28
Au(110)	-35265,30	-35263,76	-35265,02	1,54	0,27
Au(210)-Na	-31611,80	-31611,10	-31611,44	0,70	0,35
Au(210)-Li	-30496,92	-30496,31	-30496,55	0,60	0,36

Reaksiyon enerji diyagramına bakıldığında, Au(100) ve Au(110) yüzeylerinin aktivasyon bariyerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Buna karşılık, Au(111) ve Au(210)

yüzeyleri Au(110) ve Au(100) yüzeylerine göre hem Na hem de Li varlığında mevcut reaksiyon adımı için belirgin şekilde düşük aktivasyon bariyeri değerlerine sahiptir.



Şekil 9.24. NaBH₄ ve LiBH₄ hidroliz reaksiyonunun GD₃² geçiş durumu için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.

Ancak, Au(210) yüzeyi hem Na hem de Li varlığında en aktif yüzey olarak göze çarpmaktadır.

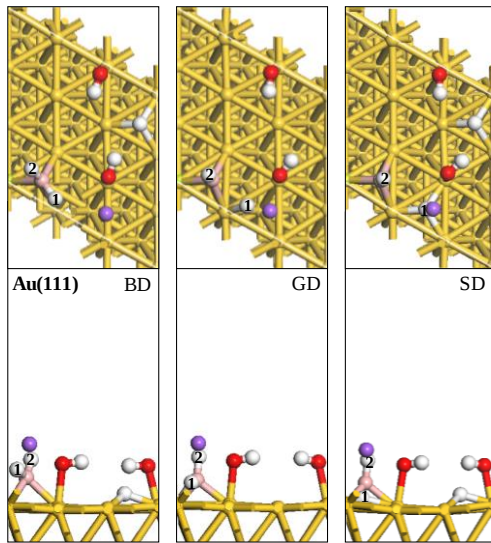
9.4. NaBH₂*+2OH*→GD₃³→NaBH*+H*+2OH* Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH₄ ve LiBH₄ Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

Metal yüzeyler üzerinde, 2 ·OH radikalinin bağlı olduğu durumda NaBH₂ ve LiBH₂ moleküllerinin parçalanma reaksiyonu sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu ve atomlar arası mesafe değişimleri Çizelge 9.9' da görülmektedir.

Au(111) yüzeyi üzerindeki fcc bölgeye bağlanmış halde bulunan NaBH₂ molekülünün iç bağ uzunlukları dikkate değer bir değişim sergilememiştir. Geçiş durumunda bor atomundan 2,23 Å kadar uzaklaşan H1 atomu, reaksiyon ara basamağının son durumunda yüzeyin bor atomundan 2,89 Å uzaklıkta, fcc bölgelerinden birisine bağlanmıştır.

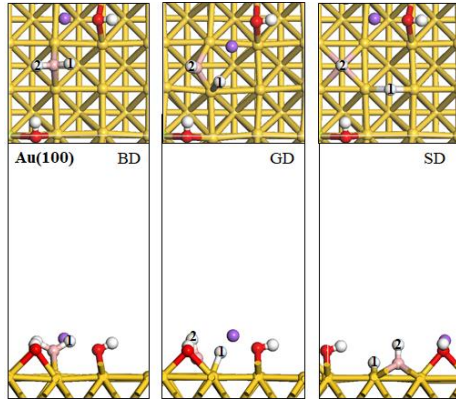
Çizelge 9.9. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için GD3^3 geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.

GD3^3 (2OH)	Bağ Uzunlukları (Å)		
		B-H1	B-H2
NaBH_2	Gaz Fazı	1,24	1,24
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(111)$	RG	1,23	1,20
	GD	2,23	1,23
	RÜ	2,89	1,20
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(100)$	RG	1,21	1,20
	GD	1,78	1,20
	RÜ	3,45	1,21
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(110)$	RG	1,20	1,21
	GD	2,33	1,20
	RÜ	5,51	1,20
$\text{NaBH}_2/\text{Au}(210)$	RG	1,28	1,20
	GD	2,46	1,21
	RÜ	3,38	1,20
LiBH_2	Gaz Fazı	1,27	1,27
$\text{LiBH}_2/\text{Au}(210)$	RG	1,29	1,20
	GD	2,23	1,22
	RÜ	3,32	1,20



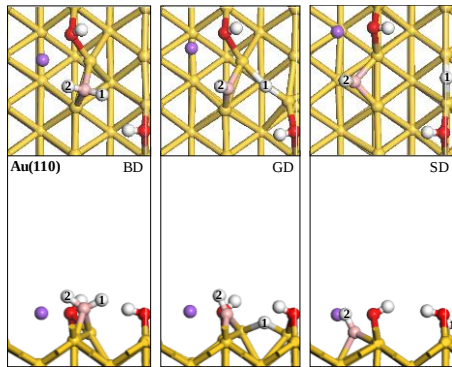
Şekil 9.25. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki GD3^3 geçiş durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumları.

Reaksiyonun bu ara basamağının Au(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşmesi için 0,91 eV' luk aktivasyon enerjisi engelinin aşılması gerekmektedir. Reaksiyon enerjisinin 0,55 eV olması bu reaksiyon ara basamağının Au(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşmesi için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Başlangıç, geçiş ve son durumları gösteren konfigürasyonlar Şekil 9.25' de görülmektedir.



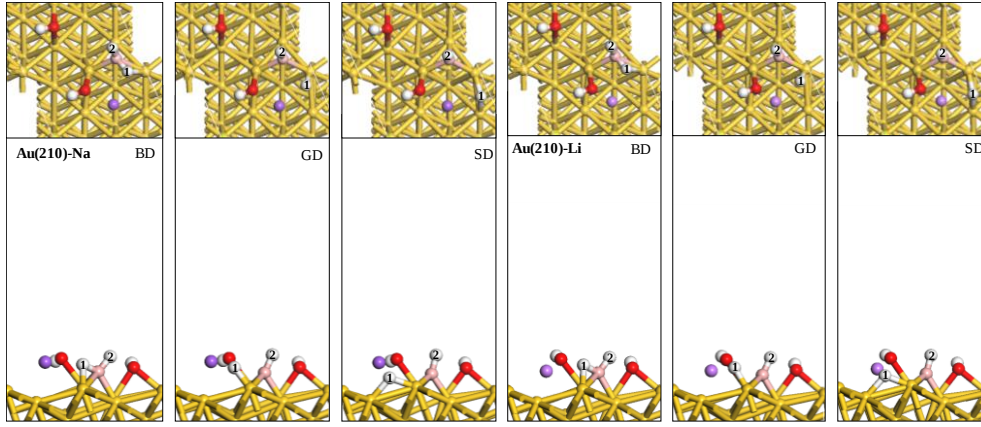
Şekil 9.26. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki GD3^3 geçiş durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(100) yüzeyi üzerinde köprü pozisyonuna bağlı halde bulunan NaBH_2 molekülünü B-H1 iç bağ mesafesi geçiş durumunda 1,78 Å olarak tespit edilmiştir. Son durumda ise H1 atomunun köprü ve NaBH molekülünün BH kısmının 4' lü boşluk pozisyonuna bağlanmasıyla B-H1 mesafesi 3,45 Å olarak tespit edilmiştir. Reaksiyonun bu adımının Au(100) yüzeyi üzerinde öngörülen konfigürasyon çerçevesinde gerçekleşebilmesi için 0,78 eV' luk aktivasyon bariyerinin aşılması gerekmektedir. Reaksiyon enerjisinin -0,06 eV değere sahip olması ise çok zayıf bir ekzotermikliğe işaret etmektedir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.26' de görülmektedir.



Şekil 9.27. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki GD3^3 geçiş durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumları.

Au(110) yüzeyi üzerinde kısa köprü pozisyonuna bağlanan NaBH_2 molekülü iç bağ açılarında dikkate değer bir değişim saptanmamıştır. Geçiş durumunda 2,33 Å olarak tespit edilen B-H1 atomları arası mesafe, son durumda H1 atomunun kısa köprü, NaBH molekülünün BH kısmının da yüzeyin 3'lü boşluk bölgesine yerleşmesiyle 5,51 Å değerini almıştır. Reaksiyonun ara basamağının Au(110) yüzeyi üzerinde gerçekleşmesi için aşılması gereken aktivasyon bariyeri 1,57 eV olarak elde edilirken, reaksiyon sonunda ortamdaki alınması gereken net enerji miktarı 0,18 eV olarak tespit edilmiştir. Au(110) yüzeyi üzerinde önerilen başlangıç ve son durumlar ile hesaplanan geçiş durumları Şekil 9.26' da elde edilmiştir.



Şekil 9.28. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD^{33} geçiş durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumlar.

Au(210) yüzeyi üzerinde LiBH_2 ve NaBH_2 molekülü yüzeyin d bölgesine bağlanmıştır ve B-H1 bağ mesafelerinde dikkate değer bir artış meydana gelmiştir. Geçiş durumunda Na ve Li varlığında sırasıyla 2,46 Å ve 2,23 Å olarak ölçülen B-H1 uzaklığı, reaksiyon adımının son durumunda H1 atomunun yüzeyin c bölgesine bağlanmasıyla 3,38 Å ve 3,32 Å olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun ara basamağının aktivasyon bariyerlerinin Li ve Na varlığında 0,56 eV ve 0,59 eV benzer kinetik davranışın var olduğunu göstermektedir. Ayrıca her iki reaksiyon için de reaksiyon enerjileri endotermik davranışa işaret eden 0,29 eV olarak ölçülmüştür. Au(210) yüzeyi üzerinde önerilen başlangıç ve son durumlar ile hesaplanan geçiş durumları Şekil 9.28' de görülebilmektedir.

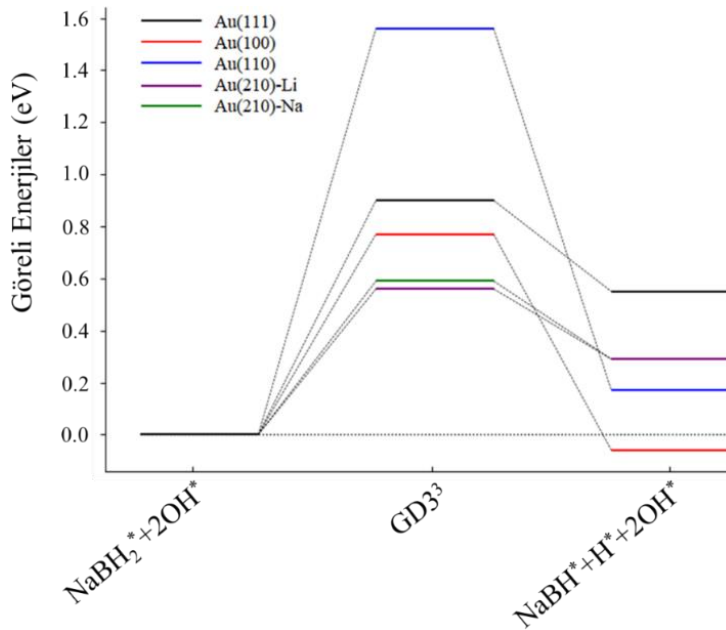
NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun, Altın yüzeyleri üzerinde 2 ·OH radikalinin bağlı olduğu durum için LiBH_2 ve NaBH_2 molekülünden bir H kopartmak için gerekli olan

adımın aktivasyon ve reaksiyon enerjileri Çizelge 9.10’ de verilmekte olup, bu enerjilerin değişimi Şekil 9.29’ de görülmektedir.

Çizelge 9.10. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD3^3 için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD (eV)	Toplam Enerji-GD (eV)	Toplam Enerji-SD (eV)	E_a (eV)	E_R (eV)
Au(111)	-35239,98	-35239,07	-35239,43	0,91	0,55
Au(100)	-35237,78	-35237,00	-35237,84	0,78	-0,06
Au(110)	-35232,83	-35231,27	-35232,66	1,57	0,18
Au(210)-Na	-31578,47	-31577,88	-31578,18	0,59	0,29
Au(210)-Li	-30463,64	-30463,08	-30463,35	0,56	0,29

Şekil 9.29’ a bakıldığında Au(110) yüzeyinin 1,57 eV’luk oldukça yüksek aktivasyon enerjisine, yani düşük bir aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Aktivitesi Au(111) ve Au(110) yüzeyinden daha fazla olan Au(100) yüzeyi, reaksiyon adımı sonucunda az da olsa düşük bir ekzotermiklik davranışı sergileyen tek yüzeydir. Ancak belirtilen reaksiyon adımı için en aktif yüzey Na ve Li atomlarının varlığında Au(210) yüzeyi olarak tespit edilmiştir.



Şekil 9.29. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunun GD3^3 geçiş durumu için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji diyagramı.

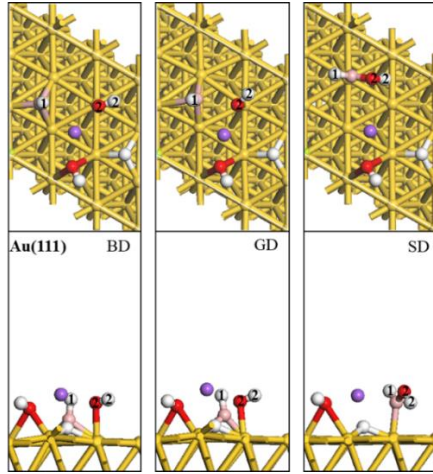
9.5. $\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{OH}^* \rightarrow \text{GD4} \rightarrow \text{NaHBOH}^* + \text{H}^* + \text{OH}^*$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 ve LiBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

Bu kısımda NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için Şekil 9.2’ de verilen GD4 için reaksiyon enerji davranışları ve geçiş durumundaki geometrik değişimler sunulacaktır. Belirtilen iki reaksiyon için yüzeyler üzerindeki önemli bağ uzunlukları ve atomlar arası mesafeler Tablo 9.11’ de verilmektedir.

Reaksiyonun bu adımının gerçekleşmesi yüzeyler üzerinde bağlı durumda bulunan NaBH ve LiBH moleküllerinin yine yüzey üzerinde bağlı durumda bulunan $\cdot\text{OH}$ radikalleriyle birleşmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Tablo 9.11’ e bakıldığında NaHBOH ve LiHBOH moleküllerinin gaz fazı bağ uzunluklarının yüzeyler üzerindeki konfigürasyonlarının sahip olduğu molekül içi bağ uzunluklarından daha uzun olmalarının sebebi alkali metal atomlarının konumlarının gaz fazına göre değişim göstermesi olduğu düşünülmektedir.

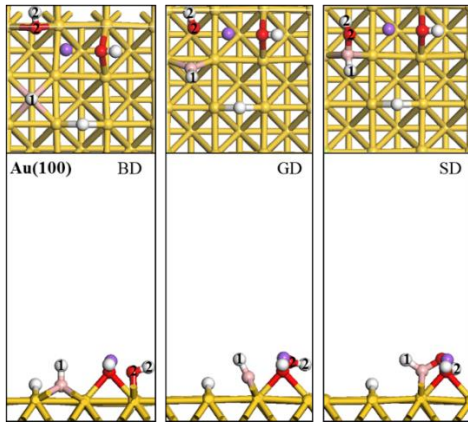
Çizelge 9.11. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonları için GD4 geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.

GD4	Bağ Uzunlukları (Å)			
		B-H1	B-O2	O2-H2
NaBH	Gaz Fazı	1,22		
NaBH / Au(111)	RG	1,20	3,59	0,98
	GD	1,19	2,55	0,96
	RÜ	1,20	1,36	0,99
NaBH / Au(100)	RG	1,21	4,38	0,98
	GD	1,19	2,64	0,99
	RÜ	1,20	1,40	0,99
NaBH / Au(110)	RG	1,20	3,59	0,98
	GD	1,22	2,37	0,98
	RÜ	1,21	1,36	0,99
NaBH / Au(210)	RG	1,20	3,08	0,98
	GD	1,20	2,12	1,00
	RÜ	1,20	1,36	0,98
LiBH	Gaz Fazı	1,21		
LiBH/Au(210)	RG	1,20	2,89	0,98
	GD	1,20	2,09	1,00
	RÜ	1,20	1,40	1,00



Şekil 9.30. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki dördüncü geçiş durumu (GD4) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

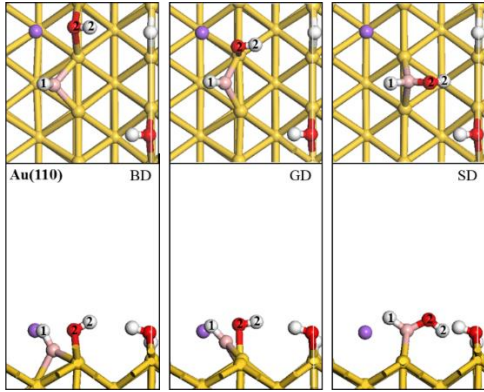
$\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde birleşme reaksiyonuna bakıldığında NaBH ve $\cdot\text{OH}$ radikalleri arasındaki B-O2 atomlar arası mesafe başlangıç durumunda 3,59 Å, geçiş durumunda 2,55 Å ve son durumda 1,36 Å olarak tespit edilmiştir. Diğer molekül içi bağ uzunlukları ise dikkate değer bir değişim göstermemiştir. $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerinde reaksiyonun enerji davranışına bakıldığında aktivasyon enerjisi 0,40 eV, -2,03 eV' luk reaksiyon enerjisi ise yüksek bir ekzotermik yani ısı veren geçişe işaret etmektedir. Reaksiyonun bu adımının $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki geometrik konfigürasyonları Şekil 9.30'te görülmektedir.



Şekil 9.31. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki dördüncü geçiş durumu (GD4) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

$\text{Au}(100)$ yüzeyine bakıldığında ara reaksiyon basamağının başlangıç, geçiş ve son durumlarında B-O2 arasındaki mesafelerin sırasıyla 4,38 Å, 2,64 Å ve 1,40 Å olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon sırasında B-H1 ve O2-H2 bağ mesafeleri dikkate değer bir değişim

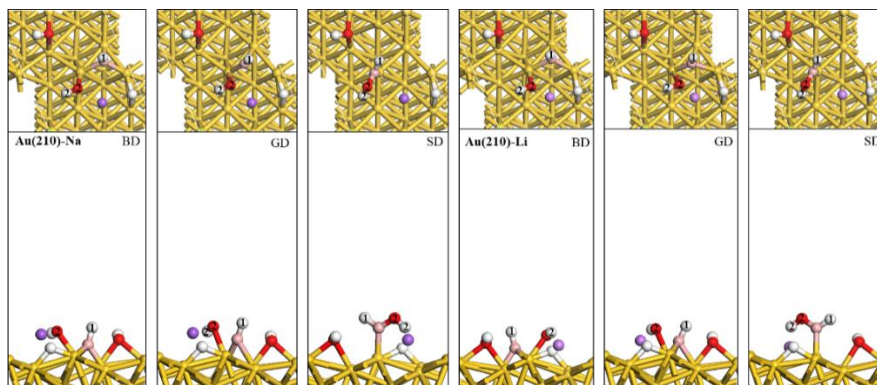
sergilememiştir. Reaksiyonun enerji profiline bakıldığında, geçiş durumunun ara reaksiyon basamağının başlangıç durumundan 1,11 eV kadar uyarılmış halde olduğu tespit edilmiştir. Son durumun başlangıç durumundan -1,64 eV daha kararlı olması ise reaksiyonun bu basamağının Au(100) yüzeyi üzerinde ısı veren bir karakterde olduğunu göstermektedir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.31’ de görülebilmektedir.



Şekil 9.32. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki dördüncü geçiş durumu (GD4) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(110) yüzeyinde ise NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun GD4 ile belirtilen geçiş durumu esnasında NaBH ve $\cdot\text{OH}$ radikalleri arasındaki kritik B-O2 bağ mesafesi başlangıç durumunda 3,59 Å, geçiş durumunda 2,37 Å ve son durumda ise 1,36 Å olarak tespit edilmiştir. Reaksiyonun son durumunda NaHBOH molekülünün iç bağ uzunlukları ise dikkate değer bir değişim göstermemiştir. Reaksiyonun enerji davranışına bakıldığında geçiş durumunun ara reaksiyon basamağından 0,66 eV daha uyarılmış olduğu, son durumda elde edilen konfigürasyonun ise ekzotermik davranışı işaret edecek şekilde -1,70 eV daha kararlı olduğu sonucu elde edilmiştir. Reaksiyonun bu adımı üzerinde meydana gelen geometrik değişimler Şekil 9.32’ de görülmektedir.

Au(210) yüzeyinde LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD4 geçişini oluşturan adımında, B-O2 atomları arasındaki mesafe başlangıç durumda 2,89 Å ve 3,08 Å; geçiş durumunda 2,09 Å ve 2,12 Å; son durumda ise 1,40 Å ve 1,36 Å olarak tespit edilmiştir. LiBH_4 hidroliz reaksiyonu çerçevesinde oluşan son durumun O2-H2 bağ uzunluğu ise 1,00 Å olarak tespit edilmiştir. Bu değer tespit edilen en yüksek değerdir. Reaksiyonun enerji davranışına bakıldığında, her ikisi için de son durum başlangıç durumundan daha kararlı haldedir. Ekzotermik davranışa işaret eden bu enerji değeri Li içeren reaksiyon için -1,48 eV, Na içeren reaksiyon için -1,65 eV olarak hesaplanmıştır.



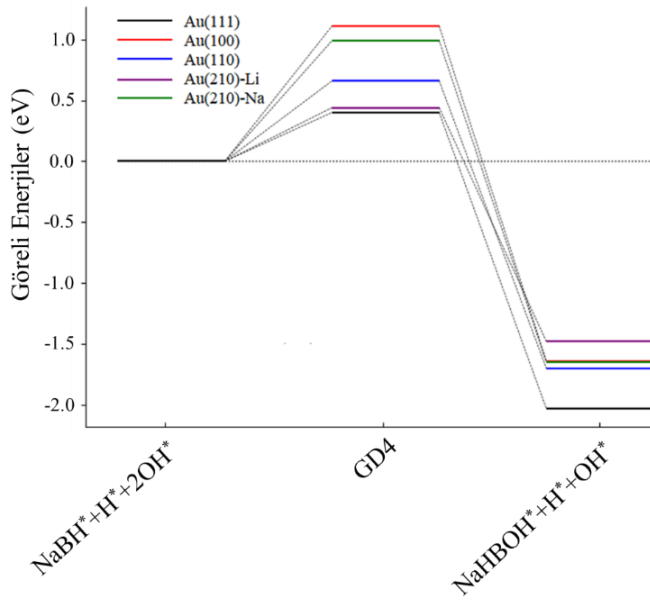
Şekil 9.33. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD4 durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.

Aktivasyon enerjileri ise Na içeren reaksiyon için 0,99 eV, Li içeren reaksiyon için 0,44 eV olarak belirlenmiştir. Au(210) yüzeyi üzerinde bu iki reaksiyon için elde edilen yapısal konfigürasyonlar Şekil 9.33’ de elde edilmiştir. Yüzeylere ait konfigürasyonların toplam enerjileri, aktivasyon ve reaksiyon enerjileri ile bu niceliklerin birbirlerine bağlı değişimleri sırasıyla Çizelge 9.12 ve Şekil 9.34’ de verilmiştir.

Çizelge 9.12. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD4 için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD (eV)	Toplam Enerji-GD (eV)	Toplam Enerji-SD (eV)	E_a (eV)	E_R (eV)
Au(111)	-35239,56	-35239,16	-35241,60	0,40	-2,03
Au(100)	-35237,84	-35236,72	-35239,48	1,11	-1,64
Au(110)	-35232,64	-35231,98	-35234,35	0,66	-1,70
Au(210)-Na	-31578,18	-31577,19	-31579,83	0,99	-1,65
Au(210)-Li	-30463,35	-30462,91	-30464,83	0,44	-1,48

Şekil 9.34’ da görülen göreceli enerjiler, LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD4 reaksiyon ara basamağının bütün yüzeyler üzerinde ısı veren karaktere sahip olduğunu gösterir. Bu durum aynı zamanda $\cdot\text{OH}$ radikali ile BH kısmının birleşmesinin kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Yüzeylerin aktivitelerinin karşılaştırılmalarına olanak sağlayan aktivasyon bariyeri değeri ise, Na metal atomu varlığında reaksiyonun en kolay Au(111) yüzeyinde gerçekleştiğini göstermektedir. Li metal varlığında Au(210) yüzeyi üzerinde elde edilen aktivasyon enerjisi değeri Au(111) yüzeyiyle kıyaslanabilir ölçüdedir.



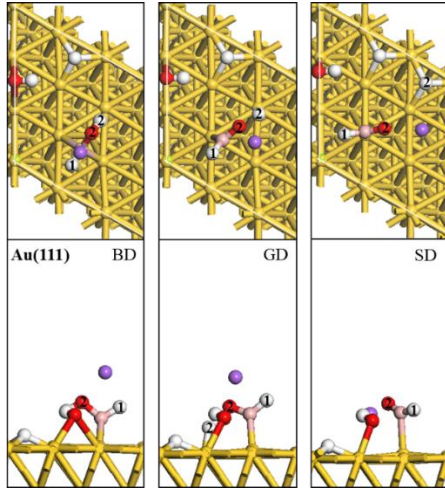
Şekil 9.34. NaBH₄ ve LiBH₄ hidroliz reaksiyonunu GD4 için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji diyagramı.

9.7. NaHBOH*+H*+OH*→GD5→NaOBH*+OH*+2H* Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH₄ ve LiBH₄ Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

Reaksiyonun, NaHBOH molekülünden bir hidrojen kopmasını içeren adımında meydana gelen bağ uzunlukları değişimi Tablo 9.13’ de verilmektedir.

Çizelge 9.13. NaBH₄ ve LiBH₄ hidroliz reaksiyonları için GD5 ile indislenen geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.

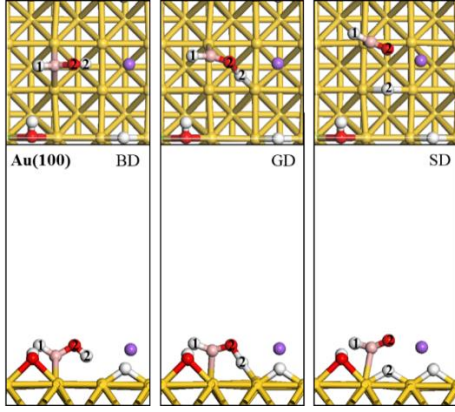
GD5	Bağ Uzunlukları (Å)			
		B-H1	B-O2	O2-H2
NaHBOH	Gaz Fazı	1,31	1,42	0,97
NaHBOH/ Au(111)	RG	1,23	1,42	0,99
	GD	1,23	1,29	1,75
	RÜ	1,19	1,25	4,34
NaHBOH/Au(100)	RG	1,21	1,37	0,99
	GD	1,21	1,29	1,53
	RÜ	1,20	1,25	3,17
NaHBOH/Au(110)	RG	1,20	1,37	1,00
	GD	1,19	1,29	1,49
	RÜ	1,19	1,26	4,29
NaHBOH/Au(210)	RG	1,20	1,39	0,99
	GD	1,21	1,31	1,53
	RÜ	1,20	1,25	3,57
LiHBOH	Gaz Fazı	1,33	1,45	0,97
LiHBOH/Au(210)	RG	1,20	1,40	0,99
	GD	1,22	1,31	1,50
	RÜ	1,20	1,26	3,52



Şekil 9.35. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki beşinci geçiş durumu (GD5) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

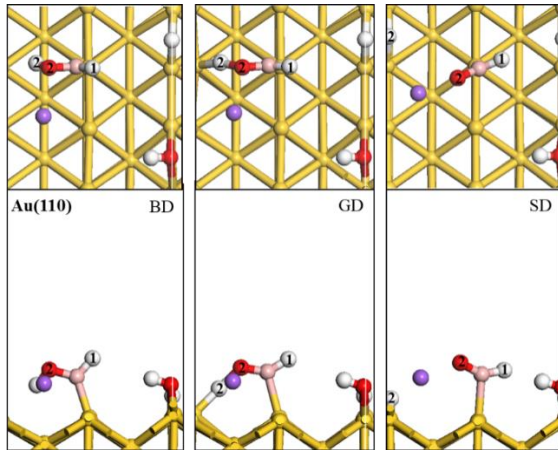
NaHBOH molekülünün $\text{Au}(111)$ yüzeyinde, H atomu ile $\cdot\text{OH}$ radikalinin eş zamanlı yüzeye bağlı olduğu durumda $\text{O}_2\text{-H}_2$ bağ uzunluğunda bir miktar uzama tespit edilmiştir. Geçiş durumunda O_2 ile indislenen atomdan $1,75 \text{ \AA}$ kadar uzaklaşan H_2 atomu, son durumda yüzeyin hcp bölgesine bağlanmıştır. Adımın son durumunda ise NaHBOH molekülünden bir H kopmasıyla oluşan NaHBO molekülü atom üstü konumda kararlı bir duruma sahip olmuştur. Reaksiyon enerji davranışına bakıldığında bu geçişin aktivasyon enerjisinin $0,74 \text{ eV}$, reaksiyon enerjisinin ise $-1,35 \text{ eV}$ olduğu hesaplanmıştır. Negatif reaksiyon enerjisi, ekzotermik olan bu adımın gerçekleşmesi sonucunda ortama bir miktar enerji salındığını göstermektedir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.35’ de görülmektedir.

Aynı adımın $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki durumuna bakıldığında, NaHBOH molekülünün yüzeye köprü pozisyonu üzerinde bağlandığı görülmektedir. Bu konfigürasyonda oksijen atomuna $0,99 \text{ \AA}$ bağ mesafesine sahip H_2 atomu, geçiş durumunda $1,53 \text{ \AA}$ uzaklıktadır. Geçiş durumundan itibaren H_2 atomunun kopmasıyla oluşan NaHBO molekülü atom üstü konumuna yerleşmiştir.



Şekil 9.36. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki beşinci geçiş durumu (GD5) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

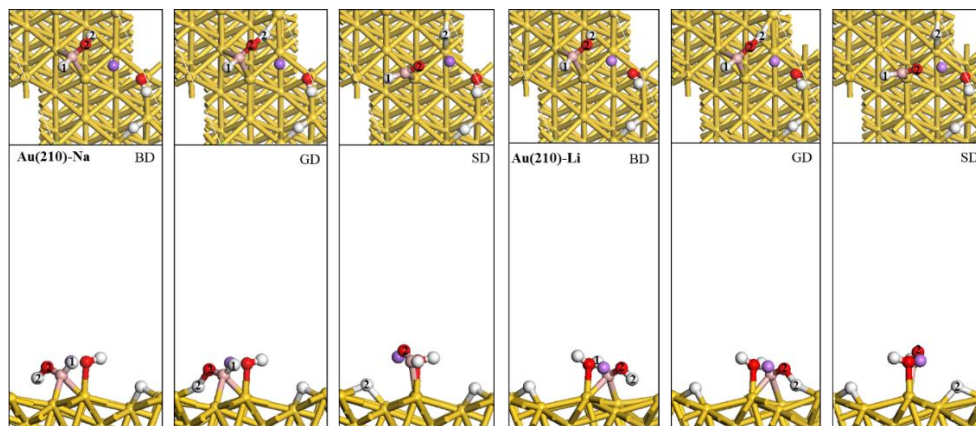
Reaksiyonun bu adımının $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerinde önerilen konfigürasyon çerçevesinde gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon bariyeri 1,07 eV, reaksiyon enerjisi ise 0,04 eV olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon enerjisinin sıfıra oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerinde bu adımın gerçekleşmesinin reaksiyon ortamında herhangi bir ısısal değişimin gerçekleşmediği anlamına gelmektedir. Reaksiyonun bu adımının $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki yapısal değişimleri Şekil 9.36' de görülmektedir.



Şekil 9.37. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerindeki beşinci geçiş durumu (GD5) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

$\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerinde mevcut adım ele alındığında, başlangıç durumunda kopan H_2 atomunun O_2 atomundan 1,00 Å bağ mesafesine sahip olduğu görülmektedir. Başlangıç durumunda NaHBOH molekülü atom üstü pozisyona bağlanmış haldedir. Geçiş durumunda H_2 atomunun O_2 atomundan 1,49 Å uzaklığa hareket etmiştir. Son durumda H_2 atomu O_2 atomundan 4,29 Å uzaklaşarak yüzeyin kısa köprü bölgesine yerleşmiş, bu

reaksiyon sonucunda oluşmuş NaOBH molekülü ise atom üstü pozisyona bağlı kalmıştır. Reaksiyon enerji değişiminin olmadığı bu adımda, aktivasyon bariyeri 0,81 eV olarak hesaplanmıştır. Mevcut adımla ilgili Au(110) yüzeyi üzerinde önerilen ve elde edilen konfigürasyonlar Şekil 9.37’ de görülmektedir.



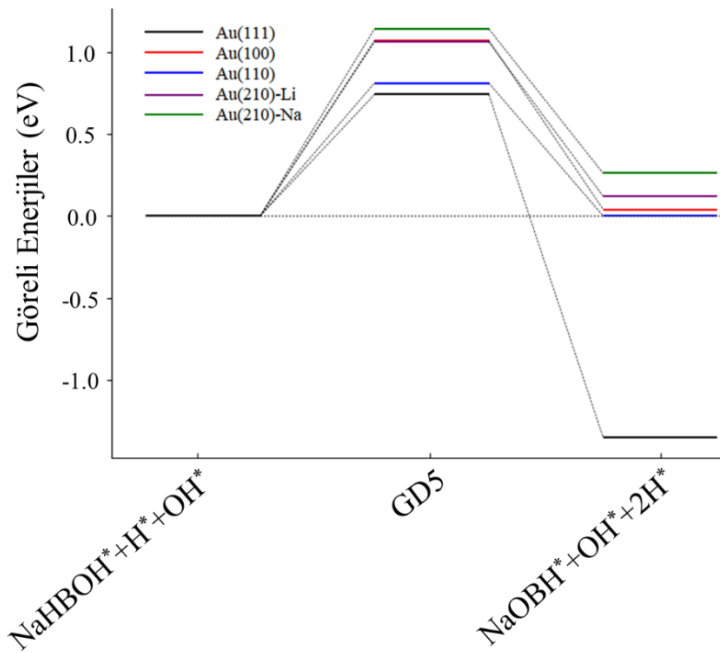
Şekil 9.38. NaBH₄ ve LiBH₄ hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD5 durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.

LiBH₄ ve NaBH₄ hidroliz reaksiyonlarının ilgili adımının Au(210) yüzeyi üzerinde gerçekleşmesine bakacak olursak, temel yapıdan kopan H₂ atomunun her iki reaksiyonda da O₂ atomuna 0,99 Å’ luk bağ mesafesine sahip olduğu görülmektedir. Her iki yüzeyde de NaHBOH molekülü başlangıç konfigürasyonunda yüzeyin f bölgesine bağlanmıştır. Geçiş durumunda Na ve Li atomu varlığında O₂ atomuna olan uzaklığı sırasıyla 1,53 Å ve 1,50 Å olan H₂ atomu son durumda yüzeyin c bölgesine O₂ atomundan 3,57 Å ve 3,52 Å uzaklıkta tutunmaktadır. Bu reaksiyon adımının Na ve Li varlığında Au(210) yüzeyi üzerinde gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji bariyeri sırasıyla 1,14 eV ve 1,06 eV olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon enerjisi baz alındığında, mevcut adımın gerçekleşmesi için Na ve Li varlığında sırasıyla 0,26 eV ve 0,12 eV net enerji girdisine ihtiyaç duyulmaktadır. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.38’ de görülmektedir.

NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun GD5 adımının bütün Altın yüzeyleri üzerinde, LiBH₄ reaksiyonunun ise Au(210) sahip olduğu toplam enerji, aktivasyon ve reaksiyon enerjileri Çizelge 9.14’ de verilmektedir. Verilen toplam enerjilerden yola çıkılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri kullanılarak elde edilmiş reaksiyon enerji değişimleri ise Şekil 9.39’ de görülmektedir.

Çizelge 9.14. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının GD5 için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Başlangıç, Geçiş ve Son durumlar için toplam enerji değerleri ile Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD (eV)	Toplam Enerji-GD (eV)	Toplam Enerji-SD (eV)	E_a (eV)	E_R (eV)
Au(111)	-35240,21	-35239,46	-35241,56	0,74	-1,35
Au(100)	-35238,64	-35237,57	-35238,60	1,07	0,04
Au(110)	-35234,25	-35233,44	-35234,25	0,81	0,00
Au(210)-Na	-31580,60	-31579,45	-31580,33	1,14	0,26
Au(210)-Li	-30465,80	-30464,73	-30465,67	1,06	0,12



Şekil 9.39. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonunu GD5 için Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.

Reaksiyonun belirtilen adımının her bir yüzey için başlangıç durum enerji seviyesine göre tarif edilmesiyle oluşturulan Görelî Enerji grafiği, mevcut reaksiyon adımının Au(111) yüzeyi üzerinde en düşük aktivasyon bariyeriyle (0,74 eV) gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yine bu yüzey üzerinde reaksiyon yüksek düzeyde ısı veren davranışa sahiptir. Bu durum reaksiyon adımının sonunda ortama enerji salındığını göstermektedir. Au(111) yüzeyine en yakın aktiviteye sahip olan yüzey Au(110) yüzeydir. Bu yüzey üzerinde reaksiyon 0,81 eV aktivasyon bariyerine sahiptir. Ancak bu adımın sonunda Au(110) yüzeyi üzerinde enerji salınımı gerçekleşmemektedir. Mevcut adım göz önüne alındığında, Na varlığında Au(100) yüzeyinde ve Li varlığında Au(210) yüzeyi üzerinde aktivasyon enerji değerleri neredeyse birbirine eşittir. Son olarak, Au(210) yüzeyi Na varlığında

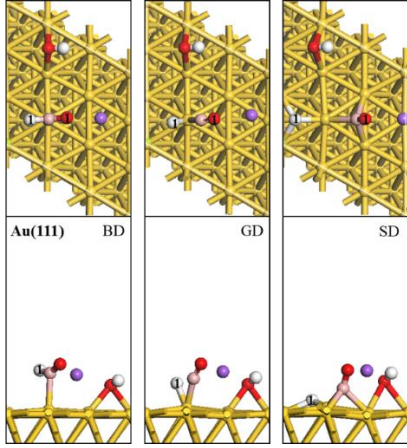
mevcut adım için en az aktif yüzey olarak tespit edilmiş olup, aktivasyon bariyeri 1,14 eV olarak elde edilmiştir.

9.8. $\text{NaOBH}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{GD6} \rightarrow \text{NaOB}^* + \text{H}^* + \text{OH}^*$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

Reaksiyon mekanizması içerisinde olduğu önerilen NaOBH molekülünden bir adet H kopmasını içeren reaksiyon ara basamağına ilişkin bazı önemli bağ uzunlukları Tablo 9.15’ da görülmektedir.

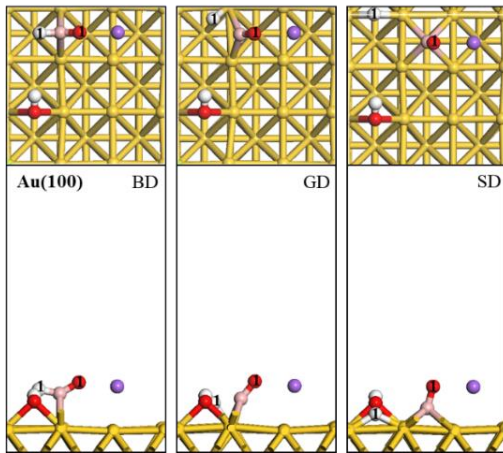
Çizelge 9.15. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için GD6 ile indislenen geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.

GD6	Bağ Uzunlukları (Å)		
		B-H1	B-O1
NaOBH	Gaz Fazı	1,17	1,21
NaOBH/Au(111)	RG	1,19	1,25
	GD	1,80	1,23
	RÜ	3,87	1,26
NaOBH/Au(100)	RG	1,20	1,26
	GD	1,78	1,26
	RÜ	3,43	1,27
NaOBH/Au(110)	RG	1,20	1,27
	GD	2,40	1,25
	RÜ	4,72	1,25
NaOBH/Au(210)	RG	1,19	1,25
	GD	1,24	1,74
	RÜ	1,24	2,91
LiOBH	Gaz Fazı	1,20	1,27
NaOBH/Au(210)	RG	1,20	1,26
	GD	1,24	1,78
	RÜ	1,25	3,50



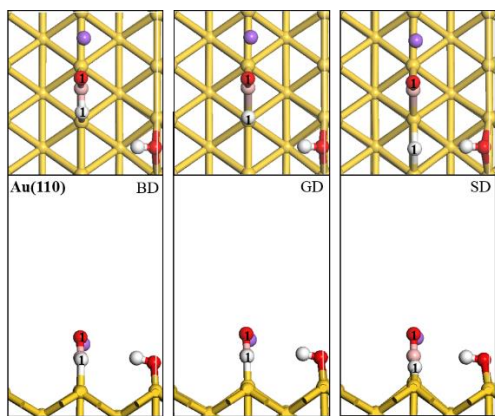
Şekil 9.40. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki altıncı geçiş durumu (GD6) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

$\text{Au}(111)$ yüzeyinde mevcut adımın başlangıç konfigürasyonuna bakıldığında, B-H1 bağ uzunluğu gaz fazına göre az da olsa artış göstermiştir. Başlangıçta, yüzeyin atom üstü pozisyonuna bağlı halde bulunan NaOBH molekülünün içerdiği tek H atomu, geçiş durumunda oksijen atomuna $1,80 \text{ \AA}$ uzaklıktadır. Son durumda ise H atomu ile NaOB molekülü yüzeyin birbirinden farklı hcp bölgelerine bağlanmıştır. Bu durumda B-H1 mesafesi $3,87 \text{ \AA}$ olarak tespit edilmiştir. Reaksiyonun belirtilen ara basamağının gerçekleşmesi için de $1,07 \text{ eV}$ ' luk bir aktivasyon bariyerinin aşılması gerekmektedir. Reaksiyon ara basamağının son durumunun ise başlangıç durumundan $0,34 \text{ eV}$ daha kararlı olması ekzotermik, yani ısı veren geçişe karşılık gelmektedir. $\text{Au}(111)$ yüzeyindeki başlangıç, geçiş ve son durum konfigürasyonları Şekil 9.40' da görülmektedir.



Şekil 9.41. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(100)$ yüzeyi üzerindeki altıncı geçiş durumu (GD6) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

NaOBH molekülü başlangıç durumunun molekül içi bağ uzunluklarına bakıldığında, Au(100) yüzeyi üzerinde bor atomu ile bağlı olduğu hidrojen atomları arasında dikkate değer bir uzama görülmektedir (Çizelge 9.16). Başlangıçta yüzeyin köprü konumuna bağlanan NaOBH molekülünün H atomu, geçiş durumunda B atomuna 1,78 Å uzaklıktadır. Reaksiyon ara basamağının son durumunda ise NaOB molekülünün OB kısmı yüzeyin 4'lü boşluk kısmına bağlanırken, kopan H atomu da köprü pozisyonuna bağlanmıştır. Son durumda B-H arası mesafe 3,43 Å olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon ara basamağının enerji açısından gelişimine bakıldığında, aktivasyon enerjisi 0,5 eV olarak tespit edilmiştir. -0,28 eV olan reaksiyon enerjisi de mevcut adımın ısı veren bir adım olduğunu göstermektedir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.41' de görülebilir.

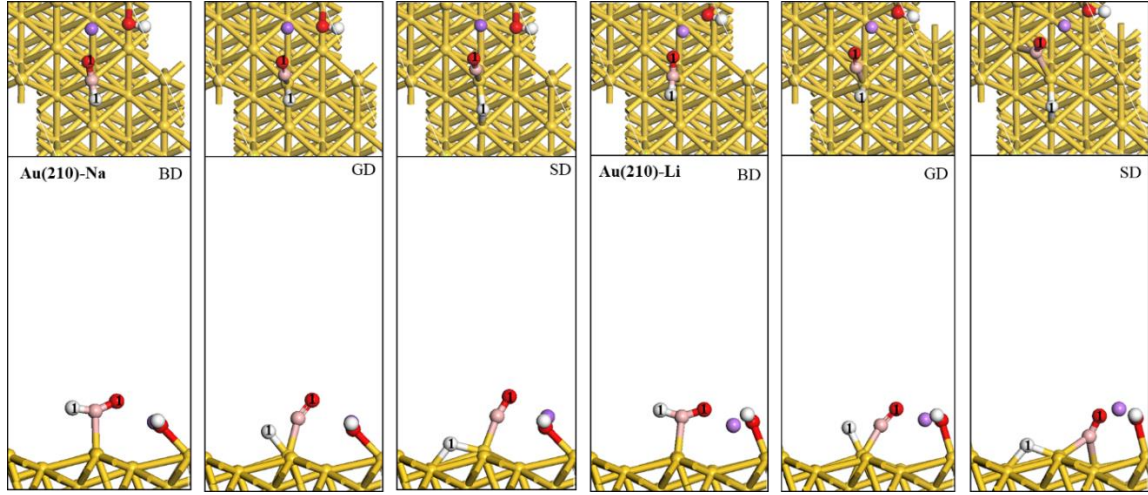


Şekil 9.42. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki altıncı geçiş durumu (GD6) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Au(110) yüzeyinde de başlangıç konfigürasyonu için B-H bağının ciddi miktarda uzadığı tespit edilmiştir (Çizelge 9.16). Bu konfigürasyonda yüzeyin kısa köprü pozisyonuna yerleşen NaOB molekülü dahilindeki B-H atomları arasındaki uzaklık geçiş durumunda 2,40 Å değerini almaktadır. Son durumda ise H atomu bor atomundan 4,72 Å uzaklıktaki köprü pozisyonuna yerleşmektedir. Reaksiyonun belirtilen adımının Au(110) yüzeyinde gerçekleşmesi için aşılması gereken aktivasyon bariyeri 2,32 eV, reaksiyon enerjisi ise 0,2 eV olarak ölçülmüştür. Mevcut geçiş Au(110) yüzeyi üzerinde diğer iki yüzeyin aksine endotermik, yani ısı alan bir geçiş davranışı sergilemiştir. Konfigürasyonlar Şekil 9.42' de görülmektedir.

NaOBH molekülünün Au(210) yüzeyi üzerinde ·OH radikali ile birlikte elde edilen kararlı durum geometrisine bakıldığında B-H1 bağ uzunluğunun az miktarda artış gösterdiği

gözlemlenmiştir. Geçiş durumunda ve son durumda B-H1 arasındaki mesafe 1,24 Å olarak elde edilmiştir. LiOBH molekülü göz önüne alındığında, B-H1 bağ uzunluğu 1,20 Å olan gaz fazı değerine göre artış göstermemiştir.



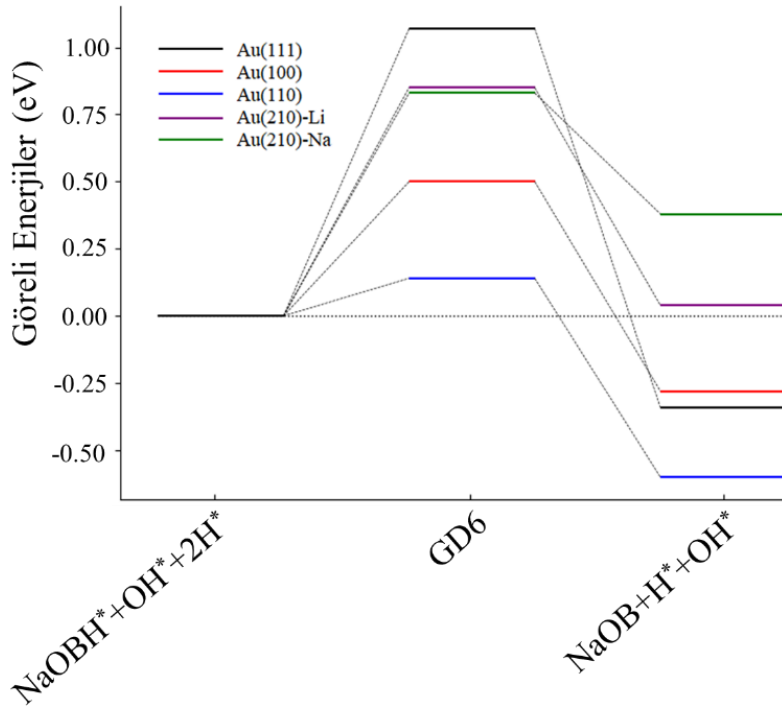
Şekil 9.43. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD6 durumu için başlangıç (BD), geçiş (GD) ve son (SD) durumlar.

Geçiş durumunda 1,24 Å olan B-H1 atomlararası uzaklık, son durumda 1,25 Å olarak tespit edilmiştir. Parçalanma sonucunda NaOBH molekülü atom üstü konumda bağlı halde kalmış, ancak LiOBH molekülü yüzeyin f bölgesine bağlanmıştır. NaOBH ve LiOBH molekülünden H atomunu kopartmak için gerekli aktivasyon enerjileri sırasıyla 0,83 eV ve 0,85 eV olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon adımı sonunda ise Na varlığında gerekli olan net enerji miktarı 0,38 eV olarak tespit edilmiştir. Bu değer ısı alan geçişe işaret etmektedir. Li atomu varlığında ise reaksiyon sonunda gerekli olan net enerji değeri 0,04 eV olarak belirlenmiş, oldukça zayıf bir ısı alan davranışa işaret etmektedir.

Tüm Altın yüzeyler üzerinde NaOBH, Au(210) yüzeyi üzerinde ise LiOBH molekülünden bir H koparmak için hesaplanan başlangıç, geçiş ve son durum toplam enerji değerleri ile aktivasyon ve reaksiyon enerjileri Tablo 9.16' de verilmiştir. Bu niceliklerin değişimleri ise Şekil 9.44' de görülebilir.

Çizelge 9.16. NaBH_4 reaksiyonunun GD6 durumu için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen toplam enerji değerleri ile aktivasyon enerjisi (E_a) ve reaksiyon enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD (eV)	Toplam Enerji-GD (eV)	Toplam Enerji-SD (eV)	E_a (eV)	E_R (eV)
Au(111)	-35209,61	-35208,53	-35209,95	1,07	-0,34
Au(100)	-35206,82	-35206,32	-35207,10	0,5	-0,28
Au(110)	-35201,95	-35201,82	-35202,55	0,14	-0,6
Au(210)-Na	-31548,63	-31547,80	-31548,25	0,83	0,38
Au(210)-Li	-30434,02	-30433,17	-30433,98	0,85	0,04



Şekil 9.44. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun altıncı geçiş durumu (GD6) Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.

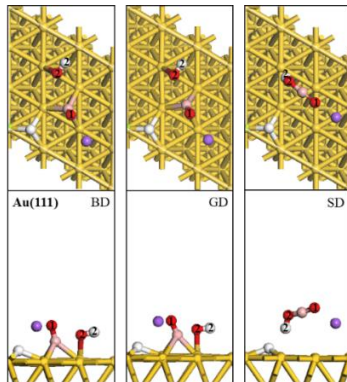
Şekil 9.44' e bakıldığında, Au(110) yüzeyinin, NaOBH molekülünden bir H kopartmak için en uygun katalitik yüzey olduğu sonucuna varılmıştır. Au(111) yüzeyi en aktif ikinci yüzeyi olup, Au(110) yüzeyi gibi ısı veren bir karaktere sahiptir. Au(210) yüzeyi üzerinde ilgili reaksiyon ara basamağının Li ve Na atomları varlığında Au(110) yüzeyine göre oldukça yüksek bir aktivasyon enerjisi değerine sahiptir ve mevcut geçiş ısılan davranış göstermektedir. Au(111) yüzeyi ise en az aktif yüzeydir.

9.9. $\text{NaOB}^* + \text{H}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{GD7} \rightarrow \text{NaBOOH}^* + \text{H}^*$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

NaBH_4 hidroliz reaksiyonu sırasında oluştuğu düşünülen ve önerilen NaOB molekülünün yüzeylere bağlı OH^* radikali ile bağlanmasını tanımlayan reaksiyon adımı için bazı önemli bağ uzunlukları Tablo 9.17’ de görülmektedir.

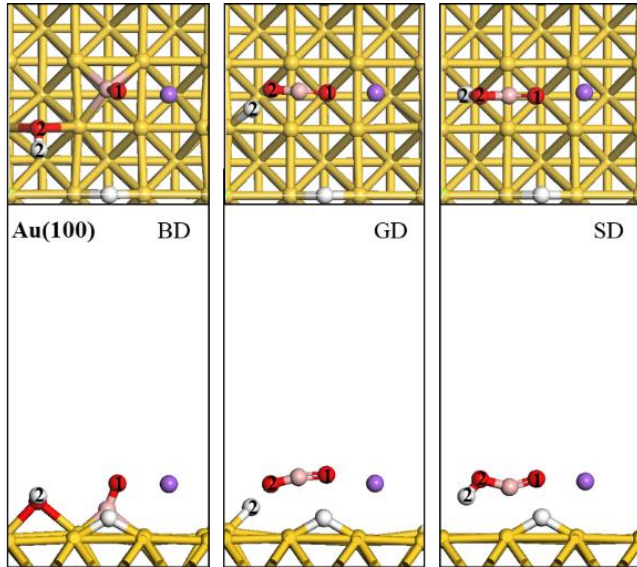
Çizelge 9.17. NaBH_4 reaksiyonu için GD7 ile indislenen geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.

GD7	Bağ Uzunlukları (Å)			
		B-O1	B-O2	O2-H2
NaBO	Gaz Fazı-	1,25		
NaBO/Au(111)	RG	1,25	2,79	0,98
	GD	1,26	2,38	0,99
	RÜ	1,24	1,31	0,99
NaBO/Au(100)	RG	1,26	3,55	0,98
	GD	1,25	2,20	0,99
	RÜ	1,26	1,35	0,99
NaBO/Au(110)	RG	1,25	3,47	0,98
	GD	1,25	2,10	1,00
	RÜ	1,27	1,35	0,98
NaBO/Au(210)	RG	1,25	3,93	0,98
	GD	1,24	2,40	0,98
	RÜ	1,26	1,35	0,98
LiBO	Gaz Fazı	1,26		
LiBO/Au(210)	RG	1,26	3,65	0,98
	GD	1,24	2,43	0,99
	RÜ	1,27	1,35	0,98



Şekil 9.45. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(111) yüzeyi üzerindeki yedinci geçiş durumu (GD7) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

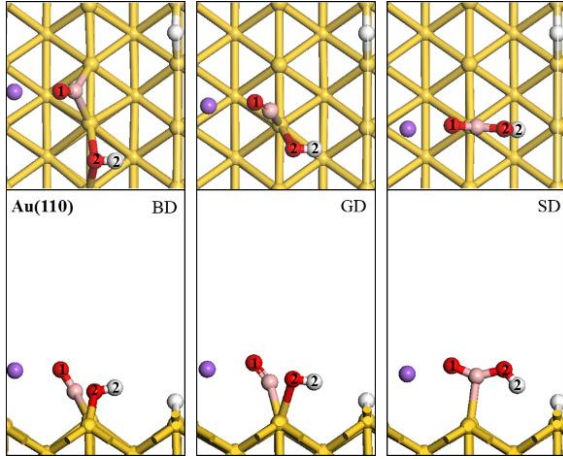
Au(111) yüzeyine bakıldığında başlangıç durumunda NaOB molekülü yüzeyin hcp bölgesine, $\cdot\text{OH}$ radikali ise köprü pozisyonuna bağlanmıştır. $\cdot\text{OH}$ radikali geçiş durumunda bor atomuna 2,38 Å uzaklığında olup, son durumda ise O2 atomu ile yaptığı bağın uzunluğu 1,31 Å olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon ara basamağının son durumunda oluşan NaBOOH molekülünün bağ uzunluğu değerleri yaklaşık olarak gaz fazı bağ uzunluğu mertebesindedir. Au(111) yüzeyinde reaksiyon ara basamağının aktivasyon enerjisi 0,07 eV olarak tespit edilmiştir. Bu oldukça düşük aktivasyon bariyeri, NaOB molekülü ile $\cdot\text{OH}$ radikali reaksiyon ortamı içerisinde neredeyse kendiliğinden birleştiği anlamına gelmektedir. Reaksiyon enerjisinin -2,52 eV değerini alması da reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşen bir davranışa sahip olduğu anlamına gelmektedir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.45’ da görülmektedir.



Şekil 9.46. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki yedinci geçiş durumu (GD7) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

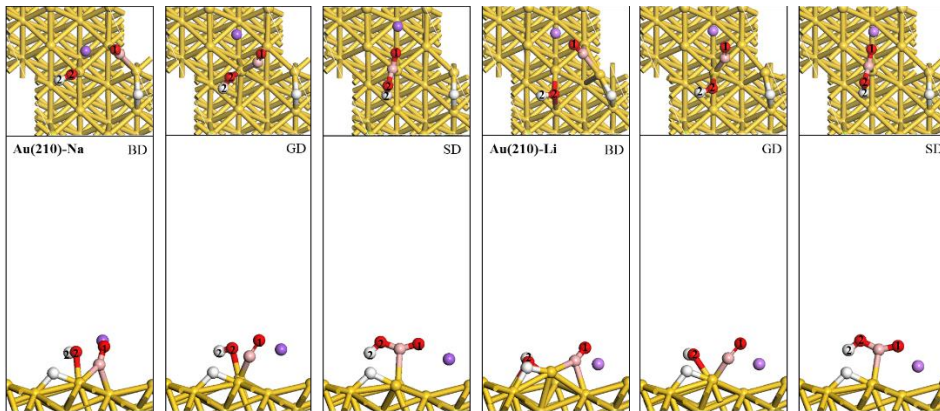
Au(100) yüzeyine bakıldığında NaOB molekülünün reaksiyon ara basamağının başlangıç durumunda yüzeyin 4’lü boşluk bölgesine, $\cdot\text{OH}$ radikalinin ise köprü bölgesine bağlandığı görülmektedir. Geçiş durumunda bor atomuna 2,20 Å uzaklıkta olan O2 atomu, son durumda 1,35 Å’ luk bağ yapmıştır. Bu değer gaz fazı değerine göre az miktarda da olsa uzamıştır. Reaksiyon enerji davranışına bakıldığında, NaOB molekülü ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin bağlanma bariyerinin 0,6 eV olduğu görülmektedir. Reaksiyon ara basamağının son durumu ise başlangıç durumunda 1,49 eV daha karardır ve bu değer reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucunu doğurmaktadır. NaOB ve $\cdot\text{OH}$ birleşme reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki konfigürasyonları Şekil 9.46’ da görülmektedir.

Au(110) yüzeyine bakıldığında, NaOB molekülü ve $\cdot\text{OH}$ radikalleri birbirine ardışık kısa köprü pozisyonlarına bağlanmışlardır. Geçiş durumunda 2,10 Å olan B-O2 mesafesi, son durumda 1,35 Å'lık bağ uzunluğu olarak tespit edilmiştir.



Şekil 9.47. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun Au(110) yüzeyi üzerindeki yedinci geçiş durumu (GD7) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

Son durumda NaBOOH molekülü yüzeyin atom üstü konumuna bağlanmıştır ve molekül içi bağ uzunlukları değerlerinin gaz fazı değerlerine oldukça yakın olduğu hesaplanmıştır. Reaksiyonun ara basamağının Au(110) yüzeyinde gerçekleşmesi için aşılması gereken aktivasyon bariyeri 0,92 eV olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmekte ve son durumda reaksiyon ortamına 1,4 eV enerji salınmıştır. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.47' de görülmektedir.



Şekil 9.48. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının Au(210) yüzeyi üzerinde GD7 durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.

NaBO ve LiBO moleküllerinin yüzeye bağlı halde bulunan $\cdot\text{OH}$ radikalleriyle birleşmesini temel alan GD7 ile ilgili konfigürasyonlar Şekil 9.48’ de görülmektedir. Başlangıçta $\cdot\text{OH}$ radikali ve NaOB ile LiOB molekülleri sırasıyla atom üstü ve f bölgelerine bağlanmıştır. Başlangıç konfigürasyonlarına bakıldığında B-O2 atomları arasındaki uzaklık Na ve Li varlığındaki konfigürasyonlar için sırasıyla sırasıyla 3,92 Å ve 3,65 Å olarak tespit edilmiştir. Geçiş durumunda sırasıyla 2,40 Å ve 2,43 Å olan bu uzaklıklar son durumda metal değişimine bağlı kalmayarak 1,35 Å değerini almıştır. Reaksiyonun belirtilen ara basamağının her iki metal için enerji değişimine bakıldığında aktivasyon bariyerinin Na ve Li varlığında sırasıyla 1,48 eV ve 1 eV olarak elde edilmiştir. Na varlığında reaksiyon enerjisi -1,36 eV, Li varlığında ise -2,11 eV olarak tespit edilmiştir.

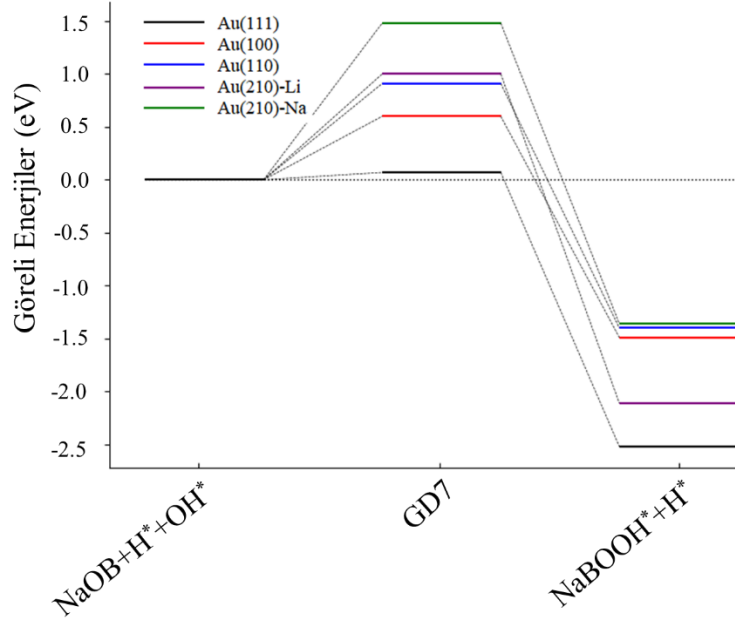
NaOB molekülü ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin birleşme reaksiyonunun Altın yüzeyleri üzerinde, Li atomu varlığında Au(210) yüzeyi üzerinde elde edilen toplam enerjiler ile aktivasyon ve reaksiyon enerjileri Çizelge 9.18’ da, birbirlerine göre değişimleri ise Çizelge 9.49’ de görülmektedir.

Çizelge 9.18. NaBH_4 reaksiyonunun GD6 durumu için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen toplam enerji değerleri ile aktivasyon enerjisi (E_a) ve reaksiyon enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD (eV)	Toplam Enerji-GD (eV)	Toplam Enerji-SD (eV)	E_a (eV)	E_R (eV)
Au(111)	-35209,18	-35209,11	-35211,70	0,07	-2,52
Au(100)	-35207,11	-35206,51	-35208,60	0,6	-1,49
Au(110)	-35202,47	-35201,56	-35203,91	0,92	-1,40
Au(210)-Na	-31548,51	-31547,02	-31549,87	1,48	-1,36
Au(210)-Li	-30432,87	-30431,87	-30434,98	1,00	-2,11

Şekil 9.48’ye bakıldığında reaksiyonun belirtilen ara basamağının Au(111) yüzeyi üzerinde çok düşük bir enerji gereksinimi sonrasında kolaylıkla gerçekleşebilmektedir. Bu bilgiye göre Au(111) yüzeyi, NaOB molekülü ve $\cdot\text{OH}$ radikalinin birleşmesi için en aktif yüzeydir. Au(100) ve Au(110) yüzeyleri üzerindeyse bu birleşme reaksiyonu Au(111)’ e göre daha yüksek bir enerji bariyeri açıldıktan sonra gerçekleşmektedir. Li varlığında Au(210) yüzeyi üzerinde bu birleşme reaksiyonunun bariyeri ise 1,00 eV olarak elde edilmiştir. Na varlığında Au(210) yüzeyi en az aktif yüzey olarak göze çarpmaktadır.

Reaksiyonun belirtilen adımının bütün yüzeyler üzerinde Na ve Li varlığında ısı veren karaktere sahiptir ve kendiliğinden gerçekleşmektedir.



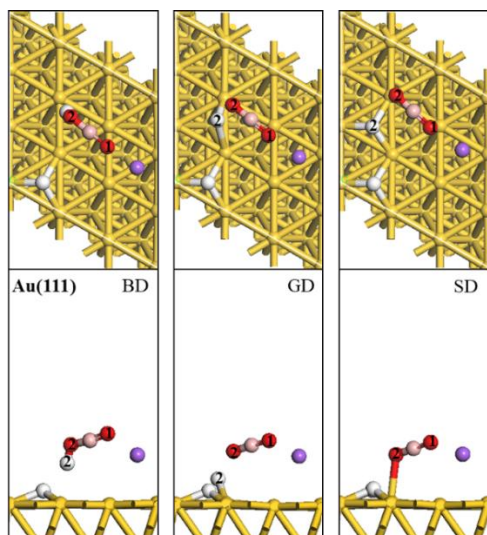
Şekil 9.48. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun yedinci geçiş durumu (GD7) Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji diyagramı.

9.10. $\text{NaBOOH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{GD8} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 2\text{H}^*$ Reaksiyon Ara Basamağının Geçiş Durumlarının NaBH_4 Hidroliz Reaksiyonlarının Altın Yüzeyleri Üzerinde Elde Edilmesi

NaBH_4 (LiBH_4) hidroliz reaksiyonu ara durumları içerisinde yer alan NaBOOH (LiBOOH) molekülünün bir hidrojenini kopartarak reaksiyon ürünlerinden birisi olan NaBO_2 (LiBO_2) molekülünün elde edilmesini sağlayan son adıma ilişkin bazı bağ uzunlukları ve atomlar arası mesafeler Çizelge 9.19’ de verilmiştir.

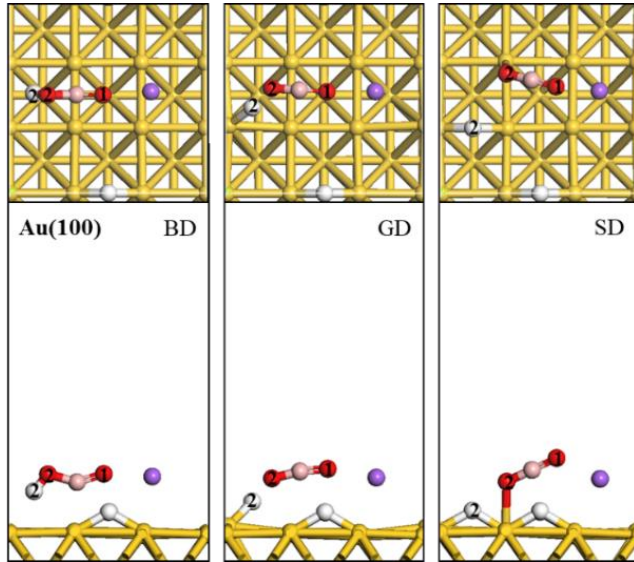
Çizelge 9.19. NaBH_4 reaksiyonu için GD8 ile indislenen geçiş durumunun gerçekleşmesi sırasında meydana gelen bazı önemli bağ uzunluğu değişimleri ve atomlar arasındaki mesafeler.

GD8	Bağ Uzunlukları (Å)			
		B-O1	B-O2	O2-H2
NaBOOH	Gaz Fazı	1,25	1,34	0,98
NaBOOH/Au(111)	RG	1,24	1,31	1,01
	GD	1,27	1,27	1,86
	RÜ	1,27	1,27	2,77
NaBOOH/Au(100)	RG	1,26	1,35	0,99
	GD	1,24	1,31	1,01
	RÜ	1,26	1,28	3,17
NaBOOH/Au(110)	RG	1,30	1,22	1,21
	GD	3,25	1,22	1,22
	RÜ	3,21	1,22	1,20
NaBOOH/Au(210)	RG	1,27	1,35	0,99
	GD	1,27	1,25	1,57
	RÜ	1,26	1,28	2,87
LiBOOH	Gaz Fazı	1,27	1,25	0,98
LiBOOH/Au(210)	RG	1,27	1,35	0,98
	GD	1,27	1,28	1,73
	RÜ	1,27	1,27	2,95



Şekil 9.49. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(111)$ yüzeyi üzerindeki son geçiş durumu (GD8) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

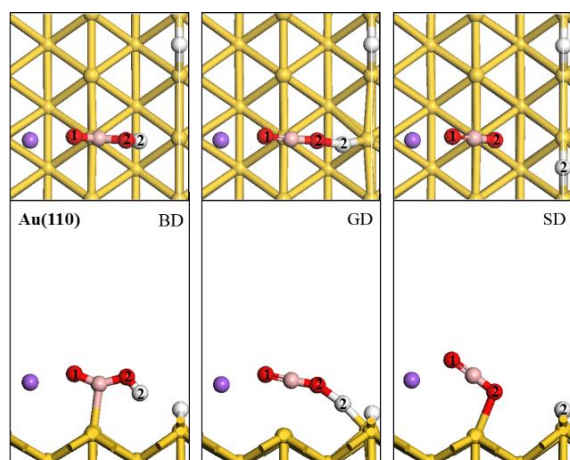
Au(111) yüzeyine bakıldığında NaBOOH molekülünün bor atomu vasıtasıyla yüzeyin atom üstü konumuyla etkileştiği gözlenmiştir. Ara reaksiyon basamağının başlangıç durumunda Şekil 9.49' a göre 1,01 Å olan O2-H2 bağ uzunluğu, geçiş durumunda 1,86 Å, son durumda ise 2,77 Å değerini almıştır. Reaksiyonun son durumunda molekülden kopan H atomu yüzeyin hcp bölgesine, oluşan NaBO₂ molekülü ise Na atomuna uzak olan oksijen atomu vasıtasıyla yüzeyin atom üstü konumuna bağlanmıştır. Reaksiyon ara basamağının enerji davranışına bakıldığında, Au(111) yüzeyi üzerinde parçalanma reaksiyonu için 1,25 eV' luk aktivasyon enerjisi değeri elde edilmiştir. Reaksiyon enerjisinin 0,88 eV gibi bir değer alması, reaksiyonun son ara basamağının yüksek düzeyde ısı alan bir davranışa sahip olduğu elde edilmiştir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.49' da görülmektedir.



Şekil 9.50. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun Au(100) yüzeyi üzerindeki son geçiş durumu (GD8) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

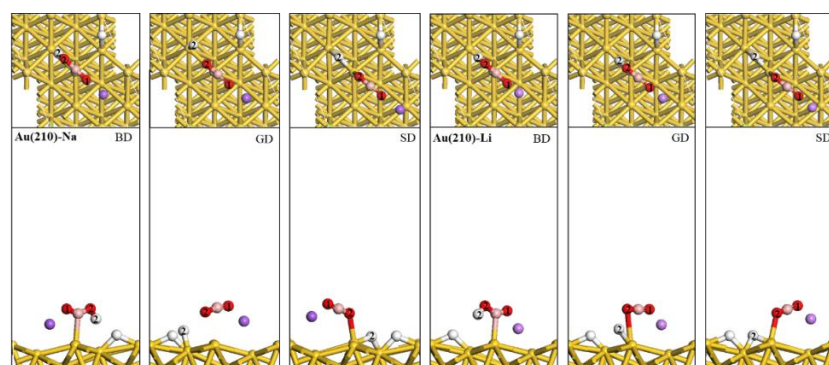
Au(100) yüzeyinde NaBOOH molekülü yüzey atomlarını birleştiren doğru üzerinde yüzeyle etkileşmektedir. Başlangıç konfigürasyonunda 0,99 Å olan O2-H2 bağ mesafesi geçiş durumunda 1,01 Å, reaksiyon ara basamağının son durumunda ise 3,17 Å olarak ölçülmüştür. Reaksiyon ürünü olan NaBO₂ molekülü Na atomuna daha uzakta bulunan oksijen atomu vasıtasıyla yüzeyin atom üstü konumuna bağlanmıştır. NaBOOH molekülünden kopan H atomu ise köprü konumundaki kararlı bölgeye bağlanmıştır. Reaksiyonun bu adımının Au(100) yüzeyinde gerçekleşmesi için 0,98 eV' luk bir enerjinin aşılması gerekmektedir. 0,34 eV olark tespit edilen reaksiyon enerjisi değeri mevcut reaksiyon adımının Au(100) yüzeyi üzerinde ısı alan karaktere sahip olduğunu

göstermektedir. Başlangıç ve son durumlar için önerilen konfigürasyonlar ile elde edilen geçiş durum konfigürasyonu Şekil 9.50’ de görülmektedir.



Şekil 9.51. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerindeki son geçiş durumu (GD8) için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumları.

NaBOOH molekülünün uzun köprü doğrultusunda, yüzeyin atom üstü konumuyla etkileştiği $\text{Au}(110)$ yüzeyinde, başlangıç konfigürasyonunda $\text{O}_2\text{-H}_2$ atomları arasındaki bağ uzunluğu $1,51 \text{ \AA}$, son durumda ise $3,60 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. Diğer iki yüzeye benzer şekilde ürün molekülü atom üstü konuma O_2 atomu vasıtasıyla bağlanmıştır. H atomu ise son durumda yüzeyin kısa köprü pozisyonunda kendi minimum enerjili konumuna yerleşmiştir. Reaksiyonun ara basamağının $\text{Au}(110)$ yüzeyi üzerindeki aktivasyon bariyeri $1,11 \text{ eV}$, reaksiyon enerjisi ise $0,51 \text{ eV}$ olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon enerjisi değerinin pozitif olması, ara adımın ısı alan bir reaksiyon basamağı olduğunu göstermektedir. Önerilen başlangıç ve son durum ile hesaplanan geçiş durum konfigürasyonu Şekil 9.45’ de gösterilmiştir.



Şekil 9.52. NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerinde GD8 durumu için başlangıç (B), geçiş (G) ve son (S) durumlar.

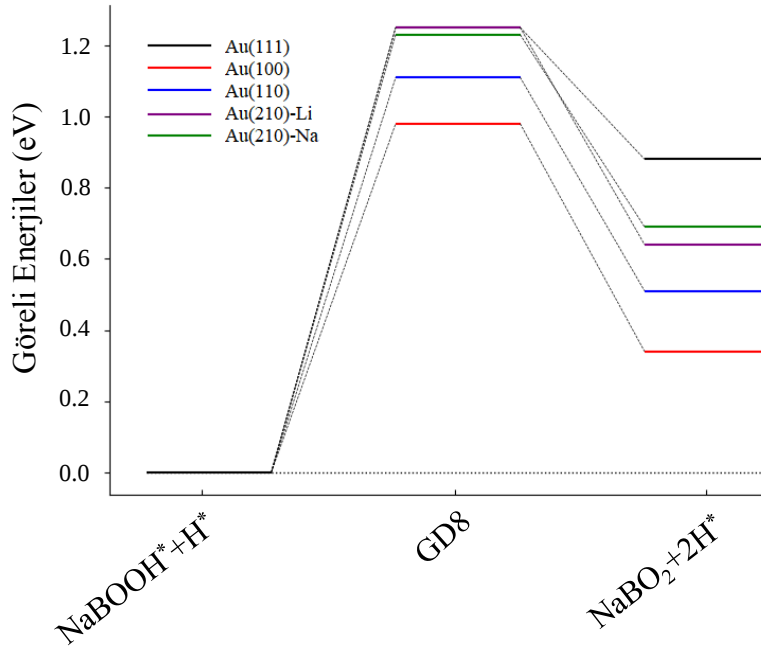
NaBOOH ve LiBOOH moleküllerinden H kopması için önerilen başlangıç durumu Au(210) yüzeyi üzerinde benzer geometriye sahiptir. Her iki molekülün atom üstü konumdaki başlangıç geometrilerine bakıldığında B-O1, B-O2 ve B-H2 bağ uzunluklarına bakıldığında birbirlerine eşit olduğu görülmektedir (Çizelge 9.19). Her iki metal atomu varlığında da geçiş durumunda molekülden kopan hidrojen atomu yüzeyin f noktasına doğru hareket etmekte ve son durumda bu bölgeye bağlanmaktadır. NaBO₂ ve LiBO₂ molekülü ise yüzeyin atom üstü konumuna O2 atomu üzerinden bağlanmaktadır. Na ve Li atomları varlığında Au(210) yüzeyi üzerinde benzer enerji davranışı sergilediği görülmektedir. NaBOOH ve LiBOOH moleküllerinden hidrojen kopması için aktivasyon enerjisi sırasıyla 1,23 eV ve 1,25 eV olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon enerjileri ise Na ve Li atomları için sırasıyla 0,69 eV ve 0,64 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, NaBOOH (LiBOOH) ve NaBO₂ (LiBO₂) molekülleri arasındaki geçişin ısı alan karakterde olduğunu göstermiştir. Konfigürasyonlar Şekil 9.52’ de görülmektedir.

Reaksiyon ara basamağının Au(210) yüzeyi üzerinde önerilen başlangıç ve son durumlar ile hesaplanan geçiş durumları için toplam, aktivasyon ve reaksiyon enerjileri Tablo 9.20’ de, bu niceliklerin birbirlerine göre değişimleri ise Şekil 9.48’ da görülebilmektedir.

Çizelge 9.20. NaBH₄ reaksiyonunun GD8 durumu için Altın yüzeyleri üzerinde elde edilen Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve Reaksiyon Enerjisi (E_R) değerleri.

Yüzeyler	Toplam Enerji-BD (eV)	Toplam Enerji-GD (eV)	Toplam Enerji-SD (eV)	E _a (eV)	E _R (eV)
Au(111)	-35211,70	-35210,45	-35210,82	1,25	0,88
Au(100)	-35208,60	-35207,62	-35208,25	0,98	0,34
Au(110)	-35203,91	-35202,80	-35203,40	1,11	0,51
Au(210)-Li	-31549,92	-31548,70	-31549,23	1,25	0,64
Au(210)-Na	-30435,01	-30433,76	-30434,37	1,23	0,69

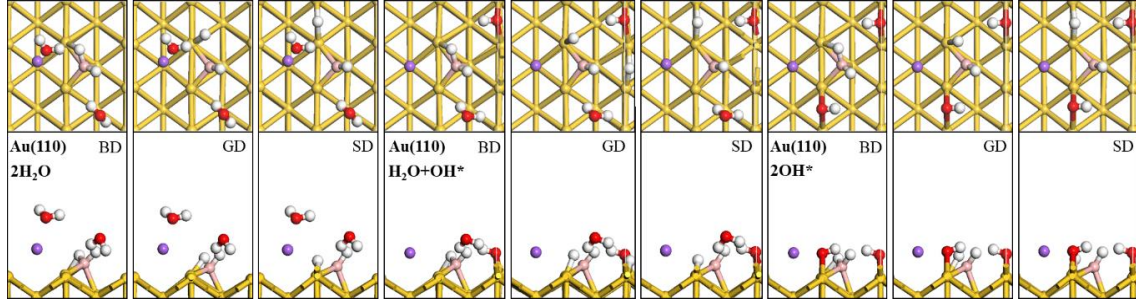
Şekil 9.48’ ya bakıldığında en aktif yüzey olarak Au(100) göze çarpmaktadır. Diğer yüzeyler ise reaksiyonun GD8 ile indislenmiş durumlar arası geçiş için Au(100) yüzeyine göre daha yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. Burada değinilmesi gereken en önemli noktalardan birisi, reaksiyon enerjilerinin aldığı değere göre ara reaksiyon basamağının bütün yüzeylerde ısı alan karaktere sahip olduğudur. Dikkate alınması gereken bir diğer önemli nokta ise, iç enerji değişimlerine karşılık gelen reaksiyon enerjilerinin aktivasyon enerjileriyle aynı trendi izliyor oluşudur.



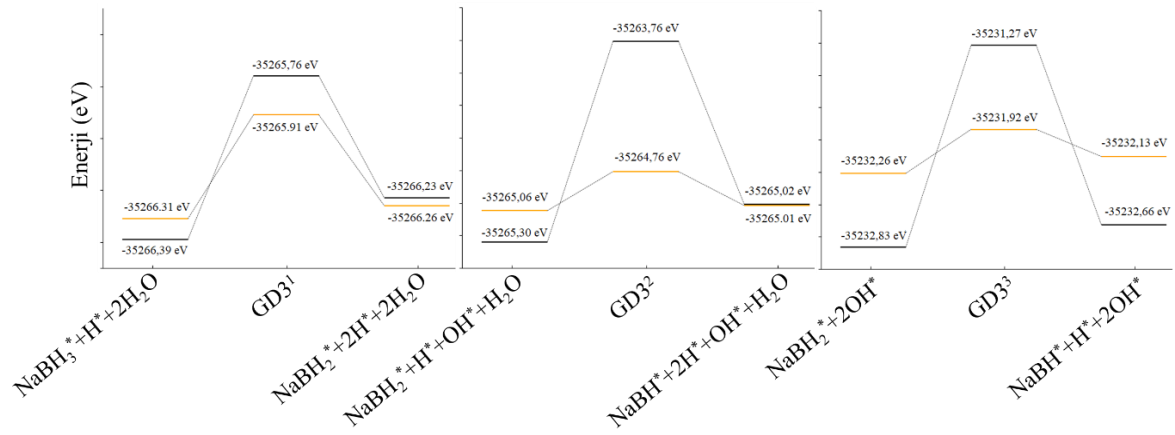
Şekil 9.48. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun son geçiş durumu (GD8) Altın yüzeyleri üzerindeki reaksiyon enerji grafiği.

9.11. Bazı Uyarılmış Durumların Aktivasyon Enerjisi Değişimleri

Bilindiği gibi YFT hesaplamalarında sıcaklık parametresi olarak kullanılmamakta, bu durum herhangi bir dış uyarmanın olmadığı 0 K sıcaklığına karşılık gelmektedir. O halde hesaplamalarında elde edilen minimum enerjili konfigürasyonlar çok düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerle uyum göstermelidir. Ancak, NaBH₄ ve LiBH₄ hidroliz reaksiyonlarının oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. Ayrıca reaksiyon ortamı göz önüne alındığında, atom ve moleküller sürekli birbirleriyle etkileşerek uyarılmış yüzey durumlarına yerleşebilirler. Bu etkiyi araştırmak amacıyla Au(110) yüzeyi üzerinde NaBH₂ molekülünün parçalanma reaksiyonu sırasıyla 2 su molekülü, 1 su molekülü ve 1 OH* radikali ve 2OH* radikali varlığında incelenmiştir. İlgili konfigürasyonlar Şekil 9.49' da görülmektedir. Şekilde verilen konfigürasyonların başlangıç, geçiş ve son durum enerjilerinin taban durumla kıyaslandığı enerji diyagramları Şekil 9.50' de görülebilir.



Şekil 9.49. NaBH₂ molekülünün 2H₂O, OH*+H₂O ve 2OH* radikal ve molekülleriyle varlığında elde edilen uyarılmış durumda elde edilen parçalanma konfigürasyonları.

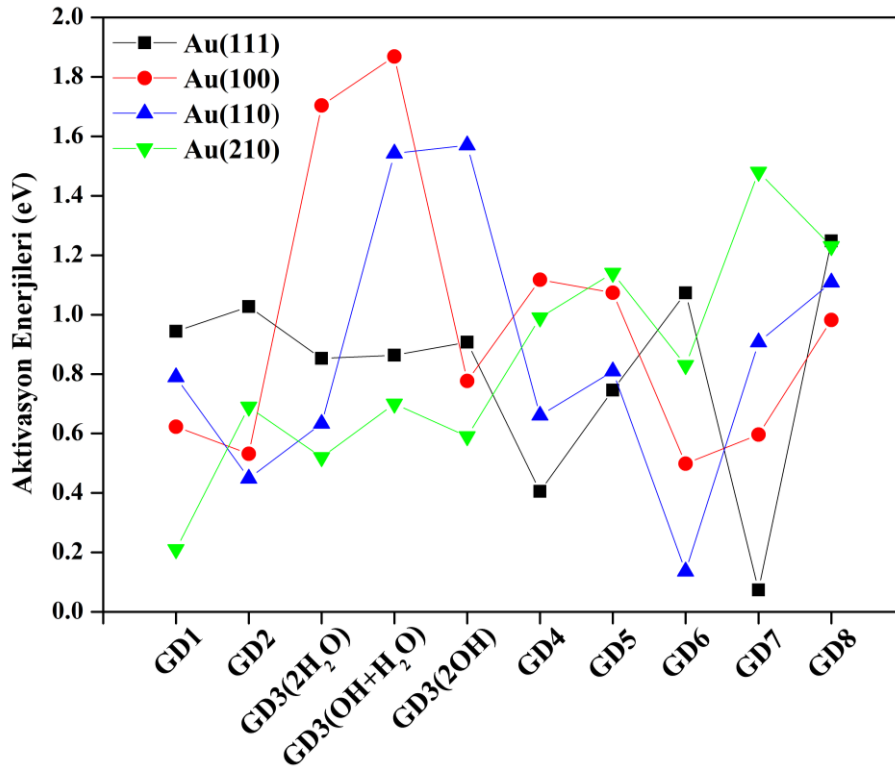


Şekil 9.50. NaBH₂ molekülünün kararlı ve uyarılmış durumları için 2H₂O, OH*+H₂O ve 2OH* varlığında H kopma reaksiyonu için enerji grafikleri.

Şekil 9.50'de verilen enerji değişimlerine bakıldığında (turuncu renkli çizgiler uyarılmış duruma ait enerji değerlerini göstermektedir) 2H₂O, OH*+H₂O ve 2OH* varlığında NaBH₂ molekülünden hidrojen koparma reaksiyonunun aktivasyon bariyeri düşmektedir. O halde deneysel koşullar altında sıcaklığında etkisiyle daha üst enerji seviyelerinde yüzeylere bağlanma davranışı gösteren ara durumlar, parçalanma reaksiyonunun daha düşük aktivasyon bariyeri altında parçalanmasına sebep olabilirler. Böylelikle deneysel süreçler, YFT hesaplamaları yoluyla taklit edilebilirler. Bu bilgiler ışığında, YFT hesaplamaları yoluyla elde edilen en kararlı konfigürasyonlar yüksek aktivasyon bariyerine yol açabilmekte, uyarılmış durumları elde etmek yoluyla aktivasyon bariyeri daha düşük geçiş durumları elde edilebilmektedir.

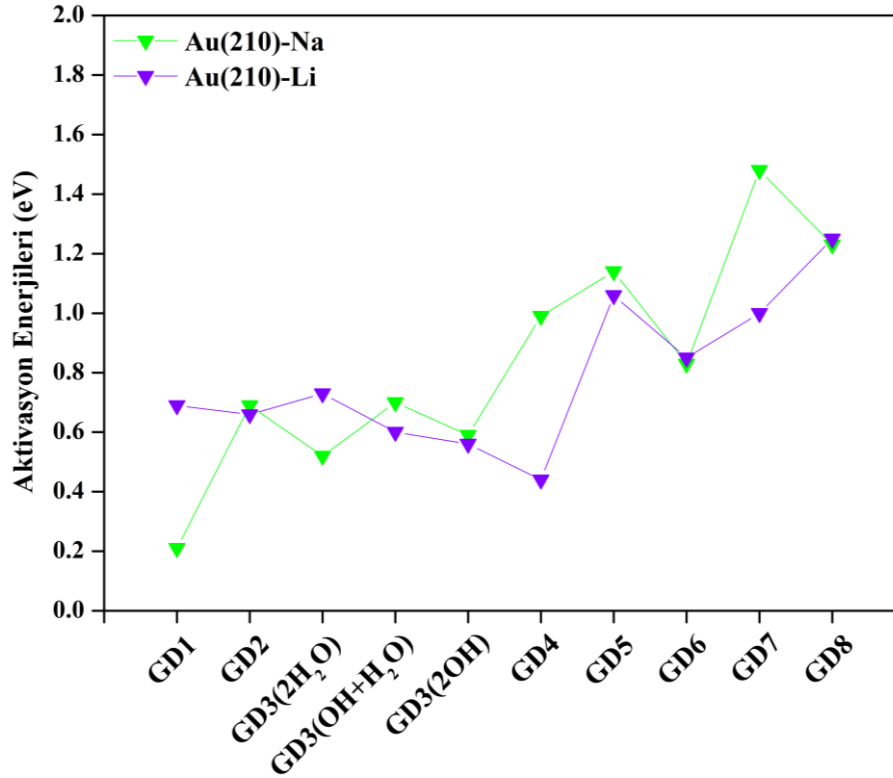
Tezin bu bölümünde NaBH₄ hidroliz reaksiyon ara durumları arasında tüm Altın yüzeyleri ve LiBH₄ hidroliz reaksiyonu için Au(210) yüzeyi üzerinde hesaplanan geçiş durumları yüzeylerin katalitik aktiviteleri açısından oldukça faydalı bilgiler sunmaktadır. Reaksiyon

yolu göz önüne alındığında, Çizelge 9.2’ de önerilen ara durumlar baz alınarak hesaplanan aktivasyon enerjileri ile reaksiyonun ısı alış-veriş davranışı ifade eden reaksiyon enerjileri değerleri reaksiyon ara basamaklarının hangi yüzeyler üzerinde daha kolay gerçekleşeceğini belirlemektedir. Şekil 9.51 Altın yüzeylerini aktivasyon enerjisi değerleri vasıtasıyla birbirleriyle kıyaslamak konusunda oldukça faydalıdır.



Şekil 9.51. Altın yüzeylerinin her bir geçiş durumu için hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Şekile bakıldığında ve bütün geçiş durumları göz önüne alındığında herhangi bir yüzeyin bütün adımlar için en aktif yüzey olarak tanımlanamayacağı görülmektedir. Ancak, bölüm 8’ de sunulan ve reaksiyonun $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeylere bağlanması yoluyla gerçekleşeceğini görüldüğü kısımda, reaksiyonun ilk ara durum enerjilerinin tırmanış eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon ara durumları arasındaki enerji farkının artış eğiliminde olduğu adımlar arası hesaplanan aktivasyon enerjileri değerleri Au(210) yüzeyinde diğer yüzeylere göre genel olarak daha azdır. Ayrıca Au(210) yüzeyi endotermik artışı temsil eden 6 adımın 4’ ünde en aktif yüzey olarak göze çarpmaktadır.



Şekil 9.52. LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonları geçiş durumları enerjilerinin Au(210) yüzeyinde karşılaştırılması.

LiBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için hesaplanan geçiş durumları ise Na metal atomu lehine görünmektedir. Hesaplanabilen benzer konfigürasyonlar dahilinde 7 geçiş durumu içerisinde, 2 tanesinde Na varlığında geçiş durumu belirgin bir şekilde düşüktür. 7 geçiş durumunun 5' inde ise aktivasyon enerjisi değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu durum, Au(210) yüzeyi üzerinde NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun, göreceli enerji farkları yardımıyla elde edilen sonuçlara oldukça benzer olduğunu göstermektedir.

Dikkate alınması gereken bir diğer önemli husus ise, tekli kristal Altın yüzeyleri kullanılmak istendiği zaman, yüzeylerin aktivitelerinin kesin olarak birbirlerinden ayrılamamalarından dolayı, birçok yüzey yönelimine aynı anda sahip olan nanopartiküllerin katalizör olarak kullanılmasının en uygun yol olacaktır.

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonu incelenmiş, tekli kristal Altın yüzeylerinin bu reaksiyon ara durumları arasındaki geçişler üzerine yaptığı katalitik etki araştırılmıştır.

Bu çalışmada ilk olarak reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Referans makaleler temel alınmış ve reaksiyon ortamı içerisinde oluşabilecek ara durum molekülleri önerilmiştir. Ardından 1 mol NaBH_4 (LiBH_4) ve 2 mol H_2O molekülüyle başlayan reaksiyon, 1 mol NaBO_2 (LiBO_2) 4 mol H_2 molekülüyle sonlanmıştır. Reaksiyon mekanizması temel Na-B (Li-B) yapılarından hidrojen kopmasıyla başlanmış ve su molekülünün parçalanması sonucu hidrojen kopmasıyla devam etmiştir. Reaksiyon yolu boyunca $\cdot\text{OH}$ radikalleri gerek gaz fazında, gerekse molekül formunda yüzeye bağlı halde tutulmuştur. Bunun sebebi deneysel gözlemlere uygun bir şekilde $\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyon ortamında serbest/yüzeye bağlı oluşunun reaksiyonun gidişatını nasıl etkilediğinin amaçlanmasıdır.

İlk olarak katalitik aktivitesi araştırılan Au(111), Au(100), Au(110) ve Au(210) yüzeylerinin NaBH_4 ve LiBH_4 hidroliz reaksiyonlarının içerdiği H, B, O atomları ile $\cdot\text{OH}$ radikali için minimum enerjili yüzey bölgelerinin ve buna bağlı olarak bağlanma enerjilerinin tespiti ile başlamıştır. Bu bölgelerin tespiti, reaksiyon mekanizmasının içerdiği atom ve moleküllerin, temel Na-B ve Li-B yapılarının parçalanması sırasında hangi yüzey bölgelerini tercih edeceğini tespit etmek için oldukça önemlidir. Belirlenen bölgelerde daha sonra Na-B temel yapılarının bütün altın yüzeyleri üzerinde, Li-B yapılarının ise Au(210) yüzeyi üzerinde bağlanma enerjileri tespit edilmiştir.

Gaz fazında reaksiyon enerji davranışını belirlemek amacıyla, her bir ara durum 15 Å kenar uzunluğuna sahip P1 simetrik 3-boyutlu hacim içerisinde, birbirleriyle etkileşmeyecek şekilde tutulmuş ve toplam enerjileri hesaplanmıştır. Bilindiği gibi elde edilen elektronik toplam enerjiler aynı zamanda sistemin iç enerjilerine karşılık gelmektedir. Elde edilen bu iç enerjiler daha sonra reaksiyon girdileri enerji değerine göre yeniden tanımlanmış ve göreceli enerji değişimleri oluşturulmuştur. Gaz fazında elde edilen bu enerji değişimleri, reaksiyon ortamında gerçekleşen hidrojen kopma olaylarının genel olarak endotermik olduğu sonucunu doğurmuştur. Ayrıca, reaksiyon gaz fazında dikkate

değer 3 enerji değişim pikinin olduğu görülmüştür. Bunlardan ilki NaBH_4 (LiBH_4) molekülünden bir H kopmasına, ikinci pik ortamdaki iki su molekülünün parçalanması sonucu oluşan 2 adet $\cdot\text{OH}$ radikaline, son olarak NaOBH (LiOBH) molekülünden bir H kopması olaylarına aittir. Görüldüğü gibi önerilen reaksiyon mekanizmasında görülen endotermik adımların hepsinin hidrojen kopma olaylarıyla ilgili olduğu söylenebilir.

Bu bakış açısı daha sonra reaksiyon mekanizması içerisinde önerilen ara durumlar NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için tüm altın yüzeyleri üzerinde, LiBH_4 hidroliz reaksiyonu için ise sadece $\text{Au}(210)$ yüzeyi üzerinde daha önce belirtilen koşullar altında yüzeylerle etkileştirilerek incelenmiştir. Gaz fazına benzer şekilde yüzeyler üzerinde elde edilen görelî enerji diyagramları ilk olarak $\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyon ortamı içerisinde serbest halde, daha sonra yüzeyler ile diğer Na-B (Li-B) yapılar ile etkileştikleri durumlar için elde edilmiştir. Elde edilen veriler reaksiyon ortamı içerisinde serbest halde bulunan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüzeylerle etkileşmesinin reaksiyonun enerji davranışı açısından daha tercih edilebilir olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, yapılan analizler sonucunda ardışık reaksiyon adımları arasındaki enerji farkları azalmış, sonuç olarak gaz fazına göre daha düz bir enerji davranışı ortaya çıkmıştır. Bu durum yüzeylerin katalitik aktivitesini ortaya koymuştur.

Daha sonra yapılan geçiş durum hesaplamalarıyla yüzeylerin her bir reaksiyon adımı için aktiviteleri tam olarak ortaya koyulmuştur. Reaksiyonun hidrojen kopma olaylarının baskın olarak görüldüğü ilk kısmında $\text{Au}(210)$ yüzeyinin diğer yüzeylere göre NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için daha aktif olduğu sonucu elde edilmiştir. Bu durum yüksek indeksli yüzeylerin katalitik aktivitelerinin daha yüksek olduğu sonucuyla uyumludur. Ayrıca $\cdot\text{OH}$ radikallerinin moleküler halde yüzeylerle etkileştikleri durumda elde edilen görelî enerji diyagramları da NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için diğer yüzeylere göre daha az değişim göstermiş olup, elde edilen sonuç geçiş durumu hesaplamalarıyla uyum göstermiştir. O halde $\text{Au}(210)$ yüzeyinin önerilen reaksiyon mekanizması çerçevesinde NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için daha uygun bir katalitik yüzey olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı yüzeyin LiBH_4 hidroliz reaksiyonu için ortaya çıkardığı aktivasyon enerjileri hesaplanmış, deneysel sonuçlara uygun bir şekilde reaksiyonun Na atomu varlığında daha kolay gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Encyclopaedia Britannica (2001) Incorporated, 15th edn; Wilson, S.S. Spektrum der wissenschaft, 99-109.
2. Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M. ve Liao, S. (2017). Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 289-311.
3. İnternet: BP Energy Outlook. Cipec.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.bp.com%2Fcontent%2Fdam%2Fbp%2Fbusiness-sites%2Fen%2Fglobal%2Fcorporate%2Fpdfs%2Fenergy-economics%2Fenergy-outlook%2Fbp-energy-outlook-2019.pdf&date=2019-05-24>, Son Erişim Tarihi: 24.05.2019
4. Balat, M. ve Balat, H. (2009). Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Applied energy*, 86(11), 2273-2282.
5. Watson, R.T. (ed.) (2001) *Climate Change 2001: Synthesis Report*, Cambridge University Press, Cambridge, UK. Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 5.
6. Schlapbach, L. ve Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414.6861: 353-358.
7. İnternet: US Department of Energy. Cipec.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fenergy.gov%2Ffeed%2Ffuelcells%2Fhydrogen-production-processes&date=2019-05-24>, Son Erişim Tarihi: 24.05.2019
8. Adris, A. M., Pruden, B. B., Lim, C. J., ve Grace, J. R. (1996). On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74(2), 177-186.
9. Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F. ve Servili, S. (2008). Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review. *Energy*, 33(4), 554-570.
10. Bunluesin, T., Gorte, R. J., ve Graham, G. W. (1998). Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 15(1), 107-114.
11. İnternet: US Department of Energy. Cipec.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.energy.gov%2Ffeed%2Ffuelcells%2Fhydrogen-production-natural-gas-reforming&date=2019-05-24>, Son Erişim Tarihi: 24.05.2019.
12. İnternet: US Department of Energy. Cipec.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.energy.gov%2Ffeed%2Ffuelcells%2Fhydrogen-production-natural-gas-reforming&date=2019-05-24>

- e%2Ffuelcells%2Fhydrogen-production-coal-gasification&date=2019-05-24, Son Erişim Tarihi: 24.05.2019
13. Yamashita, K., ve Barreto, L. (2005). Energyplexes for the 21st century: Coal gasification for co-producing hydrogen, electricity and liquid fuels. *Energy*, 30(13), 2453-2473.
 14. Ursua, A., Gandia, L. M. ve Sanchis, P. (2012). Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410-426.
 15. İnternet: US Department of Energy. Cipec.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.energy.gov%2Fenergy%2Ffuelcells%2Fhydrogen-production-electrolysis&date=2019-05-24>, Son Erişim Tarihi: 24.05.2019
 16. Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S. ve Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 9349-9384.
 17. Graetz, J. (2009). New approaches to hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 73-82.
 18. Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M. ve Liao, S. (2017). Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 289-311.
 19. Thornton, A. W., Simon, C. M., Kim, J., Kwon, O., Deeg, K. S., Konstas, K. ve Smit, B. (2017). Materials Genome in Action: Identifying the Performance Limits of Physical Hydrogen Storage. *Chemistry of Materials*, 29(7), 2844-2854.
 20. Züttel, A. (2003). Materials for hydrogen storage. *Materials today*, 6(9), 24-33.
 21. Jena, P. (2011). Materials for hydrogen storage: past, present, and future. *Journal Physical Chemistry Letters*, 2(3), 206-211.
 22. Dillon, A., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S. ve Heben, M. J. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386(6623), 377.
 23. Liu, C., Fan, Y. Y., Liu, M., Cong, H. T., Cheng, H. M. ve Dresselhaus, M. S. (1999). Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, 286(5442), 1127-1129.
 24. Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'keeffe, M. ve Yaghi, O. M. (2003). Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 300(5622), 1127-1129.
 25. Rowsell, J. L. ve Yaghi, O. M. (2005). Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(30), 4670-4679.

26. Murray, L. J., Dincă, M. ve Long, J. R. (2009). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1294-1314.
27. Pumera, M. (2011). Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy & Environmental Science*, 4(3), 668-674.
28. Ataca, C., Aktürk, E., Ciraci, S. ve Ustunel, H. (2008). High-capacity hydrogen storage by metallized graphene. *Applied Physics Letters*, 93(4), 043123.
29. Patchkovskii, S., John, S. T., Yurchenko, S. N., Zhechkov, L., Heine, T. ve Seifert, G. (2005). Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), 10439-10444..
30. Sun, Y., Wang, L., Amer, W. A., Yu, H., Ji, J., Huang, L., ve Tong, R. (2013). Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23(2), 270-285.
31. Varin, R. A., Czujko, T. ve Wronski, Z. S. (2009). *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. ABD: Springer Science & Business Media, 1-183.
32. Broom, D. P., Webb, C. J., Hurst, K. E., Parilla, P. A., Gennett, T., Brown, C. M., ... ve Steriotis, T. A. (2016). Outlook and challenges for hydrogen storage in nanoporous materials. *Applied Physics A*, 122(3), 151.
33. Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., ... ve Yaghi, O. M. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329(5990), 424-428.
34. Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E. ve Li, H. W. (2017). Hydrogen-A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(1), 34-40.
35. US-Department of Energy. (2017). Target Explanation Document: On Board Hydrogen Storage for Light Duty Fuel Cell Vehicles. *Amerika Birleşik Devletleri*, 1-22.
36. Marrero-Alfonso, E. Y., Beaird, A. M., Davis, T. A. ve Matthews, M. A. (2009). Hydrogen generation from chemical hydrides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3703-3712.
37. Orimo, S. I., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Züttel, A. ve Jensen, C. M. (2007). Complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical Reviews*, 107(10), 4111-4132.
38. Wee, J. H., Lee, K. Y. ve Kim, S. H. (2006). Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems. *Fuel Processing Technology*, 87(9), 811-819.
39. Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J. ve Binder, M. (2000). A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(10), 969-975.

40. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R. ve Hyde, E. K. (1953). Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1), 215-219.
41. Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo, P. J. ve Binder, M. (2000). An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. *Journal of Power Sources*, 85(2), 186-189.
42. Minkina, V. G., Shabunya, S. I., Kalinin, V. I. ve Martynenko, V. V. (2008). Stability of aqueous-alkaline sodium borohydride formulations. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81(3), 380-385.
43. Kojima, Y., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H. ve Matsumoto, S. (2004). Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(12), 1213-1217.
44. Xiong, Z., Cao, L., Wang, J. ve Mao, J. (2017). Hydrolysis behavior of LiBH_4 films. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 495-500.
45. Brinkman, K., Gray, J. R., Hardy, B. ve Anton, D. L. (2008). The hydrolysis and oxidation behavior of lithium borohydride and magnesium hydride determined by calorimetry. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1098.
46. Kojima, Y., Suzuki, K. I., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. ve Hayashi, H. (2002). Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(10), 1029-1034.
47. James, B. D. ve Wallbridge, M. G. H. (1970). Metal tetrahydroborates. *Progress in Inorganic Chemistry*, 11, 99-231.
48. Demirci, U. B., Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun, R. ve Miele, P. (2010). Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell. *Fuel Cells*, 10(3), 335-350.
49. Laversenne, L., Goutaudier, C., Chiriac, R., Sigala, C. ve Bonnetot, B. (2008). Hydrogen storage in borohydrides comparison of hydrolysis conditions of LiBH_4 , NaBH_4 and KBH_4 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(3), 785-790.
50. Marrero-Alfonso, E. Y., Gray, J. R., Davis, T. A. ve Matthews, M. A. (2007). Minimizing water utilization in hydrolysis of sodium borohydride: the role of sodium metaborate hydrates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4723-4730.
51. Fakioğlu, E., Yürüm, Y. ve Veziroğlu, T. N. (2004). A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(13), 1371-1376.
52. Brandon, N. N. ve Thompsett, D. (Eds.). (2005). *Fuel cells compendium*. Hollanda: Elsevier, 1-632.

53. Zhang, J., Fisher, T. S., Gore, J. P., Hazra, D. ve Ramachandran, P. V. (2006). Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(15), 2292-2298.
54. Davis, W. D., Mason, L. S. ve Stegeman, G. (1949). The heats of formation of sodium borohydride, lithium borohydride and lithium aluminum hydride. *Journal of the American Chemical Society*, 71(8), 2775-2781.
55. Andrieux, J., Demirci, U. B., Hannauer, J., Gervais, C., Goutaudier, C. ve Miele, P. (2011). Spontaneous hydrolysis of sodium borohydride in harsh conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 224-233.
56. Aiello, R., Sharp, J. H. ve Matthews, M. A. (1999). Production of hydrogen from chemical hydrides via hydrolysis with steam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(12), 1123-1130.
57. Minkina, V. G., Shabunya, S. I., Kalinin, V. I., Martynenko, V. V. ve Smirnova, A. L. (2012). Stability of alkaline aqueous solutions of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), 3313-3318.
58. Liu, B. H., Li, Z. P. ve Suda, S. (2006). Nickel and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 415(1-2), 288-293.
59. Ocon, J. D., Tuan, T. N., Yi, Y., de Leon, R. L., Lee, J. K. ve Lee, J. (2013). Ultrafast and stable hydrogen generation from sodium borohydride in methanol and water over Fe–B nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 243. 444-450.
60. Shang, Y., Chen, R. ve Jiang, G. (2008). Kinetic study of NaBH₄ hydrolysis over carbon-supported ruthenium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6719-6726.
61. Pecsok, R. L. (1953). Polarographic Studies on the Oxidation and Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Journal of the American Chemical Society*, 75(12), 2862-2864.
62. Guella, G., Zanchetta, C., Patton, B. ve Miotello, A. (2006). New insights on the mechanism of palladium-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride from ¹¹B NMR measurements. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(34), 17024-17033.
63. Pena-Alonso, R., Sicurelli, A., Callone, E., Carturan, G. ve Raj, R. (2007). A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 165(1), 315-323..
64. Andrieux, J., Demirci, U. B. ve Miele, P. (2011). Langmuir–Hinshelwood kinetic model to capture the cobalt nanoparticles-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride over a wide temperature range. *Catalysis Today*, 170(1), 13-19.
65. Kaufman, C. M. ve Sen, B. (1985). Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts. *Journal of the Chemical Society*, (2), 307-313.

66. Rostamikia, G. ve Janik, M. J. (2009). Borohydride oxidation over Au (111): a first-principles mechanistic study relevant to direct borohydride fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(1), B86-B92.
67. Rostamikia, G. ve Janik, M. J. (2010). First principles mechanistic study of borohydride oxidation over the Pt (1 1 1) surface. *Electrochimica Acta*, 55(3), 1175-1183..
68. Arevalo, R. L., Escaño, M. C. S. ve Kasai, H. (2013). Mechanistic insight into the Au-3d metal alloy-catalyzed borohydride electro-oxidation: from electronic properties to thermodynamics. *American Chemical Society Catalysis*, 3(12), 3031-3040.
69. Arevalo, R. L., Escaño, M. C. S. ve Kasai, H. (2013). Computational mechanistic study of borohydride electrochemical oxidation on Au₃Ni (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(8), 3818-3825.
70. Escano, M. C. S., Gyenge, E., Arevalo, R. L. ve Kasai, H. (2011). Reactivity descriptors for borohydride interaction with metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(40), 19883-19889.
71. Nørskov, J. K., Bligaard, T., Rossmeisl, J. ve Christensen, C. H. (2009). Towards the computational design of solid catalysts. *Nature chemistry*, 1(1), 37.
72. Arevalo, R. L., Escaño, M. C. S., Gyenge, E. ve Kasai, H. (2012). A theoretical study of the structure and stability of borohydride on 3d transition metals. *Surface Science*, 606(23-24), 1954-1959.
73. Zhou, Y., Fang, C., Fang, Y., Zhu, F., Liu, H. ve Ge, H. (2016). Hydrogen generation mechanism of BH₄⁻ spontaneous hydrolysis: A sight from ab initio calculation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(48), 22668-22676.
74. Li, P., Henkelman, G., Keith, J. A. ve Johnson, J. K. (2014). Elucidation of aqueous solvent-mediated hydrogen-transfer reactions by ab initio molecular dynamics and nudged elastic-band studies of NaBH₄ hydrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(37), 21385-21399.
75. Arkhipov, S. M. (1967). Lithium borohydride. *Methods Synthetic Chemical Reagents Preparation*, 16, 27-30.
76. Mitrofanova, R. P., Mokahilov, Y. I. ve Maltseva, N. N. (1989). Stepwise gas liberation in the thermal decomposition of LiBH₄. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 34, 2207-2211.
77. Kojima, Y., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H. ve Matsumoto, S. (2004). Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(12), 1213-1217.
78. Goudon, J. P., Bernard, F., Renouard, J. ve Yvart, P. (2010). Experimental investigation on lithium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(20), 11071-11076.

79. Koga, N. ve Utsuoka, T. (2006). Thermal dehydration of lithium metaborate dihydrate and phase transitions of anhydrous product. *Thermochimica Acta*, 443(2), 197-205.
80. Kong, V. C. Y., Foulkes, F. R., Kirk, D. W. ve Hinatsu, J. T.. Development of hydrogen storage for fuel cell generators. i: Hydrogen generation using hydrolysis hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, (1999), 24(7), 665-675.
81. Xiong, Z., Cao, L., Wang, J. ve Mao, J. (2017). Hydrolysis behavior of LiBH_4 films. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 495-500..
82. Kojima, Y., Suzuki, K. I. ve Kawai, Y. (2006). Hydrogen generation from lithium borohydride solution over nano-sized platinum dispersed on LiCoO_2 . *Journal of Power Sources*, 155(2), 325-328.
83. Xu, J., Yu, X., Zou, Z., Li, Z., Wu, Z., Akins, D. L. ve Yang, H. (2008). Enhanced dehydrogenation of LiBH_4 catalyzed by carbon-supported Pt nanoparticles. *Chemical Communications*, (44), 5740-5742.
84. Xu, J., Qi, Z., Cao, J., Meng, R., Gu, X., Wang, W. ve Chen, Z. (2013). Reversible hydrogen desorption from LiBH_4 catalyzed by graphene supported Pt nanoparticles. *Dalton Transactions*, 42(36), 12926-12933.
85. Xu, J., Meng, R., Cao, J., Gu, X., Song, W. L., Qi, Z., ... ve Chen, Z. (2013). Graphene-supported Pd catalysts for reversible hydrogen storage in LiBH_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 564, 84-90.
86. Mosegaard, L., Møller, B., Jørgensen, J. E., Filinchuk, Y., Cerenius, Y., Hanson, J. C., ... ve Jensen, T. R. (2008). Reactivity of LiBH_4 : in situ synchrotron radiation powder X-ray diffraction study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(4), 1299-1303.
87. Demirci, U. B. (2018). Sodium borohydride for the near-future energy: a “rough diamond” for Turkey. *Turkish Journal of Chemistry*, 42(2), 193-220.
88. Kim, H. J., Shin, K. J., Kim, H. J., Han, M. K., Kim, H., Shul, Y. G. ve Jung, K. T. (2010). Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(22), 12239-12245.
89. Petit, E., Miele, P. ve Demirci, U. B. (2016). By- Product Carrying Humidified Hydrogen: An Underestimated Issue in the Hydrolysis of Sodium Borohydride. *ChemSusChem*, 9(14), 1777-1780.
90. Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K. ve Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5/6), 567-570.
91. Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J. ve Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2717.

92. Hasnip, P. J., Refson, K., Probert, M. I., Yates, J. R., Clark, S. J. ve Pickard, C. J. (2014). Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions Royal Society A*, 372(2011), 20130270.
93. Hohenberg, P., ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864.
94. Jensen, F. (2017). *Introduction to Computational Chemistry*. İngiltere: John Wiley & Sons, 232.
95. Parr, R. G. (1989). W Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* New York: Springer, 115.
96. Koch, W., ve Holthausen, M. C. (2015). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Almanya: John Wiley & Sons, 1-89.
97. Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory And methods. *Mathematical Proceeding of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89-110.
98. Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.
99. Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's method. *Physical Review*, 35(2), 210-211.
100. Fermi, E. (1927). A statistical method for the determination of some atomic properties. *Rendiconti dell' Accademia Nazionale dei Lincei*, 6(6), 602-607.
101. Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05), 542-548.
102. Kohn, W. ve Sham L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138.
103. Ceperley, D. M. ve Alder, M. J. (1980). Ground state of the electron gas by astochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566-569.
104. Perdew, J. P. ve Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249.
105. Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868.
106. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892-7895.
107. Hamann, D. R., Schlüter, M. ve Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494.
108. Müller, K. (1980). Reaction paths on multidimensional energy hypersurfaces. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 19(1), 1-13.

109. Lawley, K. P. (1987). *Ab initio methods in quantum chemistry*. Amerika Birleşik Devletleri: Wiley & Sons, 249-286.
110. Schwarts, S. D. (2000). *Progress on theoretical chemistry and physics*. New York: Kluwer Academic Publishers, 269-300.
111. Ayala, P. Y. ve Schlegel, H. B. (1997). A combined method for determining reaction paths, minima, and transition state geometries. *The Journal of Chemical Physics*, 107(2), 375-384.
112. Jónsson, H., Mills, G., ve Jacobsen, K. W. (1998). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. *In Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, 385-404,
113. Govind, N., Petersen, M., Fitzgerald, G., King-Smith, D., ve Andzelm, J. (2003). A generalized synchronous transit method for transition state location. *Computational Materials Science*, 28(2), 250-258.
114. Bell, S., ve Crighton, J. S. (1984). Locating transition states. *The Journal of Chemical Physics*, 80(6), 2464-2475.
115. Fischer, S., ve Karplus, M. (1992). Conjugate peak refinement: an algorithm for finding reaction paths and accurate transition states in systems with many degrees of freedom. *Chemical Physics Letters*, 194(3), 252-261.
116. Rothenberg, G. (2008) *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Almanya: Wiley-VCH, 1-337.
117. Arnold, H., Dobert, F., Gaube, J., Ertl, G., Knozinger, H., & Weitkempl, J. (2008). *Handbook of heterogeneous catalysis*. Almanya: Wiley-VCH, 2165-2186.
118. Gates, B.C. (1992) *Catalytic Chemistry*; Academic Press: New York, 26-27.
119. Thomas, J.M., ve Thomas, W.J., (1997). *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, New-York: VCH, 1-132.
120. Nørskov, J. K., Studt, F., Abild-Pedersen, F., & Bligaard, T. (2014). *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley & Sons, 26.
121. Caputo, R., ve Tekin, A. (2011). Ab-initio crystal structure prediction. A case study: NaBH₄. *Journal of solid state chemistry*, 184(7), 1622-1630.
122. Yang, Y., Wu, X., Liu, C., ve Huang, S. (2014). Density functional theory study of neutral and singly-charged (NaBH₄)_n (n= 1–6) nanoclusters. *Chemical Physics*, 443. 45-52.
123. Kawashima, Y., Yamada, C., ve Hirota, E. (1991). Microwave spectrum of alkali metal tetrahydroborate. I. Rotational transitions and molecular structure of NaBH₄ in the ground vibrational state. *The Journal of Chemical Physics*, 94(12), 7707-7712.

124. Kim, K. C., ve Sholl, D. S. (2009). Crystal structures and thermodynamic investigations of $\text{LiK}(\text{BH}_4)_2$, KBH_4 , and NaBH_4 from first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 678-686.
125. Babanova, O. A., Soloninin, A. V., Stepanov, A. P., Skripov, A. V., ve Filinchuk, Y. (2010). Structural and dynamical properties of NaBH_4 and KBH_4 : NMR and synchrotron X-ray diffraction studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(8), 3712-3718.
126. Fukai, Y. (1993). *Diffusion in the Metal-Hydrogen System*. Almanya: Springer, 207-299.
127. Hasted, J. B. (1972). *Liquid water: Dielectric properties*. In *The Physics and Physical Chemistry of Water*. Boston, MA: Springer, 255-309.
128. Császár, A. G., Czakó, G., Furtenbacher, T., Tennyson, J., Szalay, V., Shirin, S. V., ... ve Polyansky, O. L. (2005). On equilibrium structures of the water molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 122(21), 214305.
129. Koper, M. T., ve van Santen, R. A. (1999). Interaction of H, O and OH with metal surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472(2), 126-136.
130. Akça, A., (2016). *NaBH_4 Bileşiğinin Hidrojen Salınımında Metal Oksit Yüzeylerin Katalitik Etkisi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 33-35.
131. Takei, T., Akita, T., Nakamura, I., Fujitani, T., Okumura, M., Okazaki, K., ... ve Haruta, M. (2012). *Heterogeneous catalysis by gold*. In *Advances in Catalysis*. Academic Press, 1-126
132. Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T. ve Iijima, S. (1989). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of catalysis*, 115(2), 301-309.
133. Kittel, C., Katılmal Fiziğine Giriş (çev. Karaoğlu B.) BilgiTek Yayıncılık. (Eserin Orjinali 6. Basım olarak 1986 yılında yayınladı), 1-19.
134. Scholl, D. S. ve Steckel J. A., Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (çev. S. Aydın ve N. Körözlü). Nobel Akademik Yayıncılık. (Eserin Orjinali 1998’de yayınlandı), 30-40.
135. Arevalo, R. L., Escaño, M. C. S. ve Kasai, H. (2013). Mechanistic insight into the Au-3d metal alloy-catalyzed borohydride electro-oxidation: from electronic properties to thermodynamics. *American Chemical Society Catalysis*, 3(12), 3031-3040..
136. Arevalo, R. L., Escaño, M. C. S., Wang, A. Y. S. ve Kasai, H. (2013). Structure and stability of borohydride on Au (111) and Au 3 M (111)(M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni) surfaces. *Dalton Transactions*, 42(3), 770-775.
137. Grzelczak, M., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P. ve Liz-Marzán, L. M. (2008). Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 37(9), 1783-1791.

138. Xiong, Y., Wiley, B. J. ve Xia, Y. (2007). Nanocrystals with unconventional shapes—a class of promising catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), 7157-7159.
139. Xiong, Y., Wiley, B. J. ve Xia, Y. (2007). Nanocrystals with unconventional shapes—a class of promising catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), 7157-7159.
140. Van Santen, R. A., ve Neurock, M. (2009). *Molecular heterogeneous catalysis: a conceptual and computational approach*. Almanya:Wiley-VCH, 50-60.
141. Tyson, W. R. ve Miller, W. A. (1977). Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, 62(1), 267-276.
142. Zhang, J. M., Ma, F. ve Xu, K. W. (2004). Calculation of the surface energy of FCC metals with modified embedded-atom method. *Applied Surface Science*, 229(1-4), 34-42.
143. Hamelin, A. ve Martins, A. M. (1996). Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 2. Behaviour of high-index faces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 407(1-2), 13-21.
144. Quan, Z., Wang, Y. ve Fang, J. (2012). High-index faceted noble metal nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*, 46(2), 191-202.
145. Lischka, M., Mosch, C. ve Groß, A. (2004). CO and hydrogen adsorption on Pd (210). *Surface Science*, 570(3), 227-236.
146. Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
147. Perdew, J. P. ve Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12), 8800.
148. Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.
149. Genç, A. E., Akça, A., ve Kutlu, B. (2018). The catalytic effect of the Au (111) and Pt (111) surfaces to the sodium borohydride hydrolysis reaction mechanism: A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14347-14359.
150. Santiago-Rodriguez, Y., Herron, J. A., Curet-Arana, M. C. ve Mavrikakis, M. (2014). Atomic and molecular adsorption on Au (111). *Surface Science*, 627, 57-69.
151. Ferrin, P., Kandoi, S., Nilekar, A. U. ve Mavrikakis, M. (2012). Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study. *Surface Science*, 606(7-8), 679-689.

152. Karlberg, G. S. (2006). Adsorption trends for water, hydroxyl, oxygen, ve hydrogen on transition-metal and platinum-skin surfaces. *Physical Review B*, 74(15), 153414.
153. Ford, D. C., Xu, Y., ve Mavrikakis, M. (2005). Atomic and molecular adsorption on Pt (1 1 1). *Surface Science*, 587(3), 159-174.
154. Jalili, S., Isfahani, A. Z. ve Habibpour, R. (2012). Atomic oxygen adsorption on Au (1 0 0) and bimetallic Au/M (M= Pt and Cu) surfaces. *Computational and Theoretical Chemistry*, 989, 18-26.
155. Singh, S., Li, S., Carrasquillo- Flores, R., Alba- Rubio, A. C., Dumesic, J. A. ve Mavrikakis, M. (2014). Formic acid decomposition on Au catalysts: DFT, microkinetic modeling, and reaction kinetics experiments. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 60(4), 1303-1319.
156. Blanksby, S. J. ve Ellison, G. B. (2003). Bond dissociation energies of organic molecules. *Accounts of Chemical Research*, 36(4), 255-263.
157. Polanyi, M., ve Horiuti, J. (1935). Principles of a Theory of Proton Transfer.'. *Acta Physicochim.* 2, 505.
158. Van Santen, R. A., Neurock, M., ve Shetty, S. G. (2009). Reactivity theory of transition-metal surfaces: a Brønsted– Evans– Polanyi linear activation energy– free-energy analysis. *Chemical Reviews*, 110(4), 2005-2048.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Ali Emre GENÇ
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03.10.1985, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 202 15 43
 Faks : 0 (312) 202 22 79
 e-mail : aegenc@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	Devam Ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2008
Lise	Batıkent YDA Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-Halen	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Genç, A. E., Akça, A., ve Kutlu, B. (2018). The catalytic effect of the Au (111) and Pt (111) surfaces to the sodium borohydride hydrolysis reaction mechanism: A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14347-14359.
2. Akça, A., Genç, A. E. ve Kutlu, B. (2019). BH₄ dissociation on various metal (1 1 1) surfaces: A DFT study. *Applied Surface Science*, 473. 681-692.

Hobiler

Yüzme, Gitar, Dans



GAZİ GELECEKTİR..