



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

2006-178

**NİKEL NANOKÜMELERİNİN İLERİ  
TEKNOLOJİ HİDROJENASYON KATALİZÖRÜ OLARAK  
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

**PROJE NO: 103T147**

**Temel Bilimler Araştırma Grubu**  
Basic Sciences Research Grant Committee

85047

**NİKEL NANOKÜMELERİNİN İLERİ  
TEKNOLOJİ HİDROJENASYON KATALİZÖRÜ OLARAK  
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

**PROJE NO: 103T147**

**PROF. DR. İŞİK ÖNAL  
ASLI SAYAR  
EVREN TÜRKMENOĞLU**

**Aralık 2006  
ANKARA**

## Önsöz

Bu projenin amacı uzun vadede nikel nanokümleri kullanarak daha aktif, uzun ömürlü, seçiciliği yüksek hidrojenasyon katalizörleri geliştirme çalışmaları yapmaktır. Bu çerçevede bir kuantum mekaniği yöntemi olan olarak elektron yoğunluğu teorisi (DFT) kullanılarak nikel nanoküme yüzeylerinde katalitik etilen hidrojenasyon reaksiyonunun muhtemel mekanizmalarının incelenip yapılan hesaplarla tespit edilen aktivasyon ve adsorpsiyon enerjisi değerlerinin yine aynı DFT metoduyla incelenen fcc tipindeki yığın yüzey değerleri ile karşılaştırılması ve böylece nanokümlerin katalitik prosesteki avantajlarının teorik ve ayrıca model bir reaksiyon ile deneysel olarak araştırılması öngörülmüştür. Çalışma 103T147 numaralı Tübitak Araştırma Projesi ile desteklenmektedir.

## İçindekiler

Özet.....	1
Abstract.....	2
Amaç.....	3
Yöntem ve bulgular.....	4
Nikel(111) kristal yüzeyi.....	6
Nikel(111) Yüzeyi üzerinde Etilen Hidrojenasyonu.....	8
Nikel(100) yüzeyi üzerine etilen adsorpsiyonu.....	19
Ni <sub>13</sub> Nanokümeleri.....	20
Ni <sub>13</sub> Nanokümesi ve Nanoküme Üstüne Etilen Adsorpsiyonu.....	23
Ni <sub>13</sub> Nanokümesi Yüzeyi üzerinde Etilen Hidrojenasyonu.....	24
Ni <sub>55</sub> Nanokümesi.....	26
Nikel Nanokümeleri Deneysel Çalışmaları.....	29
Tartışma ve Öneriler.....	34
Gerçekleştirilen ve Gerçekleştirilmesi Planlanan Bilimsel Etkinlikler.....	35
Kaynaklar.....	36

Özet: Bu çalışmada, hidrojenin bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğunu teorik olarak hesaplamak için, hidrojenin Ni(111) kristal yüzeyi ile (göçürmüş nikel(0)) nanokümeleri ile katalizasyonu sodyum borhidürün hidrojeni tepkimesinin aktivasyon bariyeri ile diğer hidrojen katalizörünün aktivasyon bariyerilerini karşılaştırılmıştır.

33

## Tablo Listesi

<b>Tablo 1.</b> Nikelin kristal yapısının (fcc) Wyckoff parametreleri.....	6
<b>Tablo 2.</b> Nikelin 4 atomlu 111 yüzeyinin kuantum kimyasal sonuçları.....	7
<b>Tablo 3.</b> Etilen ve Nikel(111) kümesinin elektron yoğunluğu teorisi ile farklı spin çarpanlarıyla hesaplanması sonuçları.....	9
<b>Tablo 4.</b> Etilenin Ni(111) yüzeyi üzerindeki elektron yoğunluğu teorisi (DFT) ile hesaplanmış titreşim frekansları ve önemli deneysel sonuçlarla kıyaslanması.....	11
<b>Tablo 5.</b> SPARTAN ve PQS programlarının hesaplama sürelerinin kıyaslanması.....	20
<b>Tablo 6.</b> 13 atomlu nikel nanokümesinin elektron yoğunluğu teorisi ile hem SPARTAN'02 hem PQS programlarıyla hesaplanmış denge geometrisi sonuçları ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	21
<b>Tablo 7.</b> Farklı Nikel kümelerin bağlanma enerjileri değişim grafiği ile öngörülen yığın bağlanma enerjilerinin deneysel yığın bağlanma enerjisi ile karşılaştırılması.....	22
<b>Tablo 8.</b> Ni <sub>55</sub> kümesi için değişik spin çarpanlarında yarı-empirik PM3 yöntemi sonuçları.....	28
<b>Tablo 9.</b> IC Ni <sub>55</sub> kümesinin bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğunun teorik değerleri.....	28
<b>Tablo 10.</b> Hidrojenfosfat ile kararlı hale getirilmiş nikel(0) nanokümeleri ile katalizlenen sodyum borhidürün hidrolizi tepkimesinin aktivasyon bariyeri ile diğer heterojen katalizörlerin aktivasyon bariyerlerinin karşılaştırılması.....	33
<b>Tablo 11.</b> Çeşitli boyutlu nikel nanokümesinin denge geometrisi sonuçları.....	19
<b>Tablo 12.</b> Çeşitli boyutlu 13 atomlu nikel nanokümesinin denge geometrisi sonuçları.....	21
<b>Tablo 13.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	22
<b>Tablo 14.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	22
<b>Tablo 15.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	23
<b>Tablo 16.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	24
<b>Tablo 17.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	25
<b>Tablo 18.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	26
<b>Tablo 19.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	27
<b>Tablo 20.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	27
<b>Tablo 21.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	29
<b>Tablo 22.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	30
<b>Tablo 23.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	30
<b>Tablo 24.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	31
<b>Tablo 25.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	31
<b>Tablo 26.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	32
<b>Tablo 27.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	32
<b>Tablo 28.</b> Farklı boyutlu nikel nanokümesinin bağlanma enerjileri ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması.....	33

## Şekil Listesi

Şekil 1. Nikelin kristal birim yapısı (Unit cell) ve düşük endeksli yüzeyleri.....	6
Şekil 2. Nikelin kristal yapısının 4 atomlu 111 yüzeyi.....	6
Şekil 3. Nikel 111 yüzeyine etilen adsorpsiyonu elektron yoğunluğu teorisi ile hesaplanan enerji profili grafiği denge geometrisi.....	10
Şekil 4. Mekanizma A - Adım2: Enerjitik hidrojen atomunun Nikel(111) yüzeyine adsorbe olmuş etilen ile tepkimesinin elektron yoğunluğu teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanmış olan enerji profili.....	12
Şekil 5. Mekanizma A – Adım 3: Hidrojen atomunun Nikel(111) yüzeyine adsorpsiyonun elektron yoğunluğu teorisi kullanılarak hesaplanmış enerji profili ve denge geometrisi.....	13
Şekil 6. Mekanizma A – Adım4: Yüzey hidrojen atomunun yüzey etil radikali ile Nikel (111) üzerinde tepkimesinin elektron yoğunluğu teorisi kullanılarak hesaplanmış olan enerji profili.....	15
Şekil 7. Mekanizma B – Adım3: Enerjitik hidrojen atomunun yüzey etil radikali ile Nikel (111) üzerinde tepkimesinin elektron yoğunluğu teorisi kullanılarak hesaplanmış olan enerji profili.....	16
Şekil 8. Mekanizma C – Adım3: Yüzey hidrojen atomunun yüzey etil radikali ile Nikel (111) üzerinde tepkimesinin elektron yoğunluğu teorisi kullanılarak hesaplanmış olan enerji profili.....	17
Şekil 9. Ni(100) üstüne adsorplanmış etilenin denge geometrisi sonuçları.....	19
Şekil 10. Optimize olmuş 13 atomlu nikel nanokümesi.....	21
Şekil 11. Bağlanma enerjisi değişimleri (n rakamı kümedeki toplam atom sayısını göstermektedir).....	22
Şekil 12. Değişik Nikel yüzeylerinde, yüzey koordinasyon sayısı ile relatif adsorpsiyon enerjisi arasındaki doğrusal bağlantı.....	23
Şekil 13. Ni <sub>13</sub> nanaokümesi yüzeyinde etilen hidrojenasyonu enerji profili.....	24
Şekil 14. a) 1. Hidrojenasyon adımı (etil radikali oluşumu) denge geometrisi. b) 2. Hidrojenasyon adımı (etan oluşumu) denge geometrisi.....	25
Şekil 15. (a) Yarı-empirik PM3 yöntemiyle hesaplanan icosahedral yapıdaki Ni <sub>55</sub> nanokümesi. Koyu renkli atomlar koordinasyon sayısı 6 olan, açık renkli atomlar ise koordinasyon sayısı 8 olan nikel atomlarını göstermektedir, (b) Parks ve arkadaşları tarafından deneysel olarak bildirilmiş olan Ni <sub>55</sub> geometrisi, (c) Ni <sub>55</sub> kümesinin Icosahedral yapısının top ve çubuk model gösterimi.....	27
Şekil 16. Farklı HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Nikel oranlarına karşı hidrojen gazı çıkış hızı.....	29
Şekil 17. Nikel(II) asetilasetonatin sulu çözeltide sodyum borhidürle indirgenmesi süresince UV-görünür spectrumundaki değişim.....	30
Şekil 18. Hidrojenfosfat anyonu ile kararlı hale getirilmiş nikel(0) nanokümelerinin X-Işınları Fotoelektron Spektrumu.....	30
Şekil 19. Hidrojenfosfat anonu ile kararlı hale getirilmiş nikel(0) nanokümelerinin toz-XRD spektrumu.....	31
Şekil 20. Farklı civa derişimlerinde elde edilen mol Hg / mol Ni oranlarına karşı hidrojen gazı üretim hızı.....	31
Şekil 21. Arrhenius eğrisi ( Farklı sıcaklıklarda elde edilen tepkime hız sabitinin 1/T ye karşı değişimi ).....	32
Şekil 22. Eyring Eğrisi (ln (k/T) vs 1/T).....	33

## Özet

Projenin amacı uzun vadede nikel nanokümelere kullanarak daha aktif, uzun ömürlü, seçiciliği yüksek hidrojenasyon katalizörleri geliştirme çalışmaları yapmaktır. Bu çerçevede bir kuantum mekaniği yöntemi olan elektron yoğunluğu teorisi DFT (Density Functional Theory) kullanılarak nanoküme yüzeylerinde katalitik hidrojenasyon reaksiyonunun muhtemel mekanizmalarının incelenip yapılan hesaplarla tespit edilen aktivasyon ve adsorpsiyon enerjisi değerleri yine aynı DFT metoduyla incelenen fcc tipindeki yığın yüzey değerleri ile karşılaştırılması, nanokümelere katalitik proseslerdeki avantajlarının teorik ve ayrıca model bir reaksiyon ile deneysel olarak araştırılması öngörülmüştür.

Wyckoff parametreleri kullanılarak oluşturulan Nikel kristal yapı biriminden etilen hidrojenasyonu tepkimesinde literatürde deneysel olarak en aktif bulunan 111 ve 100 yüzeyleri seçilmiş ve küme modeliyle benzetimi yapılmıştır. Belirtilen nikel yüzeylerinde, etilen ve hidrojenin geometrik şekilleri ve bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Ni 100 yüzeyinde ortalama C-Ni, C-H ve C-C bağ uzunlukları sırasıyla 1.596 Å, 2.085 Å, 1.102 Å ve 1.501 Å etilen adsorpsiyon enerjisi ise -31.8 kcal/mol olarak tespit edilmiştir. Yaptığımız teorik çalışmada elde ettiğimiz -31.8 kcal/mol adsorpsiyon enerjisi Vattuone ve arkadaşlarının [Vattuone, 2000] bu konuda yaptıkları deneysel çalışma sonunda elde ettikleri -33.94 kcal/mol adsorpsiyon enerjisi ile benzeşmektedir. Hesaplarımızda elde ettiğimiz Ni(100) üzerinde etilen ikinci katmandaki nikelere göre  $\pi$ -bağı tipinde adsorplanmıştır. Bu bulgu da Zaera ve arkadaşlarının [Zaera, 1987, Zaera, 1988, Zaera, 1990] ve Nishijima ve arkadaşlarının [Nishijima, 1989] deneysel, Crispin ve arkadaşlarının da [Crispin, 1999] teorik çalışmalarının sonuçları ile uyumludur. 111 yüzeyi üzerinde etilen hidrojenasyon tepkimelerinin muhtemel mekanizmaları incelenmiş ve sonuçlar deneysel literatür ile karşılaştırılmıştır. 111 yüzeyine etilen adsorpsiyon enerjisi -18.00 kcal/mol olmuştur. Bu değer, H. Sellers ve J. Gislason [Sellers, 1999] tarafından rapor edilen deneysel -15,0 kcal/mol değeriyle örtüşmektedir. Geometrik özelliklerinden etilenin iki karbonu arasındaki uzaklık 1,485 Å ve etilenin yüzeye en yakın karbonu ile nikel arasındaki uzaklık 2,014 Å olarak elektron yoğunluğu teorisi kuantum kimyasal hesaplama sonucu olarak tespit edilmiştir. Bu bağ uzunlukları deneysel sonuçlar olan, C-C 1,47 Å [Ibach, 1981] ve Ni-C 1,90 Å [Bao, 1994] değerleriyle büyük benzerlik göstermektedirler. Bu yüzeydeki toplam tepkime enerjisi ise -165.98 kcal/mol olarak tespit edilmiştir.

13 ve 55 atom içeren nikel nanokümelere geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. 13 atomlu küme üstünde etilen adsorpsiyonu ve hidrojenasyon tepkimesi çalışılmıştır. Adsorpsiyon enerjisi -43.42 kcal/mol olarak tespit edilmiş, son ürün olan etanın C-C bağ uzunluğu 1.529 Å, ortalama C-Ni bağ uzunluğu ise 2.5835 Å olmuştur. Tepkime enerjisi ise -158.57 kcal/mol olarak bulunmuştur.

Nikel nanokümelere model tepkime olarak sulu çözeltide nikel(II) asetilasetonatın eş zamanlı bir şekilde sodyum borhidürle indirgenmesi yöntemiyle deneysel olarak elde edilmiş, tanımlanması ve katalitik etkinliğinin ölçülmesi çalışmaları yapılmıştır. Katalitik etkinliği ölçmek için yapılan sodyum borhidürün hidrolizi tepkimesinin aktivasyon bariyeri 54.5 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer, aktivasyon bariyerleri sırasıyla 71 kJ/mol, 75 kJ/mol ve 97 kJ/mol olarak bulunan külçe nikel, külçe kobalt ve Pt + LiCoO<sub>2</sub> heterojen katalizörlerine mukayese ile Ni nanokümelere üstünlüğünü göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Nikel, Etilen, Adsorpsiyon, Hidrojenasyon, Nanoküme, Ni<sub>13</sub>, Ni<sub>55</sub>, Icosahedral, DFT

## Abstract

The aim of this project in the long run is to carry out studies to develop more active, durable, high yield hydrogenation catalysts using nickel nanoclusters. In this framework, Density Functional Theory (DFT) based quantum mechanical calculations were carried out to investigate the adsorption energies and activation barriers of possible mechanisms of ethylene hydrogenation on nickel nanocluster surfaces and these results are compared with fcc bulk surface results obtained with the same theoretical techniques. An experimental study using a model reaction has also been conducted.

The nickel unit cell is formed using Wyckoff parameters, and 111 and 100 surfaces, which are proven to be the most active surfaces by experimental researchers, are selected and simulated using the cluster model. Geometries and binding energies of ethylene and hydrogen is calculated on these surfaces. The average C-Ni, C-H and C-C bond lengths are found to be 1.596 Å, 2.085 Å, 1.102 Å and 1.501 Å respectively on 100 surface, also the adsorption energy of ethylene is calculated as -31.8 kcal/mol. Ethylene had of  $\pi$ -bond adsorption mode with respect to the Ni at the second layer on Ni(100). This result is in accordance with experimental studies by Zaera and co-workers [1987, 1988, and 1990]; by Nishijima et al. [1989] and with theoretical study by Crispin et al. [1999]. Possible adsorption mechanisms of ethylene on the 111 surface is also investigated and the results are compared with experimental literature. The adsorption energy of ethylene is found to be -18.00 kcal/mol which is also in line with the experimental value of -15.00 kcal/mol reported by Sellers and Gislason [1999]. For the final product, ethane, of the best mechanism determined, C-C bond length and the distance between carbon atom and the surface is found to be 1.485 Å and 2.014 Å respectively in agreement with the corresponding experimental values of 1.470 Å [Ibach and Lehwald, 1981] and of 1.900 Å [Bao et al., 1994]. Reaction energy for the reaction on this surface is determined as -165.98 kcal/mol.

Geometry optimizations of nickel nanoclusters with 13 and 55 atoms are carried out. Ethylene adsorption and hydrogenation reaction is studied on the 13 atom nanocluster surface. Adsorption energy is determined as -43.42 kcal/mol. C-C bond length of the final product ethane and average C-Ni bond length are found to be 1.529 Å and 2.5835 Å respectively. Reaction energy is determined to be -158.57 kcal/mol.

Nickel nanoclusters are experimentally produced by simultaneous reduction of nickel(II) acetate to sodium borohydride in an aqueous solution. Identification and catalytic activity estimation studies are carried out. Sodium borohydride hydrolysis reaction is used to determine the catalytic activity and resulted in an activation barrier of 54.5 kJ/mol. This value indicates the advantage of Ni nanoclusters when compared to 71 kJ/mol, 75 kJ/mol and 97 kJ/mol activation barriers obtained for bulk nickel, bulk cobalt and Pt + LiCoO<sub>2</sub> heterogeneous catalysts respectively.

Keywords: Nickel, Ethylene, Adsorption, Hydrogenation, Nanocluster, Ni<sub>13</sub>, Ni<sub>55</sub>, Icosahedral, DFT

## Amaç

Bu projenin uzun vadede amacı Nikel nanokümeleri kullanarak daha aktif, uzun ömürlü, seçiciliği yüksek hidrojenasyon katalizörleri elde etmektir. Bunun ilk aşaması bir kuantum mekaniği yöntemi olan elektron yoğunluğu teorisi (Density Functional Theory) kullanılarak nikel nanoküme yüzeylerinde katalitik hidrojenasyon reaksiyonunun muhtemel mekanizmaları incelenip yapılan hesaplarla tespit edilen aktivasyon ve adsorpsiyon enerjisi değerleri yine aynı DFT metoduyla bulunacak fcc tipindeki yığın yüzey değerleri ile karşılaştırılarak nanokümelerin katalitik prosesteki avantajlarının teorik olarak araştırılmasıdır.

## Yöntem ve Bulgular

Bu projede, etilen hidrojenasyonunun kuantum mekanik metotlarla simülasyonu gerçekleştirilebilmek için literatürdeki teorik çalışmalarının ışığında, tamamen kendimizin oluşturduğu bir yol kullanılmıştır. Nikel yüzeyler üzerine etilen adsorpsiyonu B3LYP seviyesinde, 6-31G\*\* temel seti kullanılan elektron yoğunluk teorisi (DFT) ile çalışılmıştır. Nikelin kristal yapısı (fcc: face centered cubic) Wyckoff [Wyckoff, 1963] parametreleri (Tablo 1) kullanılarak SPARTAN programında oluşturulmuştur. Nikelin kristal yapı biriminden (unit cell), deneysel ve teorik literatürde üzerinde oldukça çalışılmış olan düşük indeks yüzeylerinden 100 ve 111 yüzeyleri (Şekil 1) seçilmiştir. Ni(100) ve Ni(111) yüzeylerini tanımlamak için 4 Ni atomu içeren yapı modelleri kullanılmıştır. Bu yapılar, 2.492Å sabit Ni-Ni bağ uzunluğuna sahip yüzeylerin parçasıdır. Hidrojen atomları boşta kalan nikel orbitallerini doyurmak için kullanılmıştır.

Ardından belirtilen nikel yüzeylerinin, etilen ve hidrojenin geometrik şekillerinin ve bağlanma enerjilerinin hesaplanmıştır. Bu hesaplama sırasındaki diğer varsayımlar; bütün nikel atomlarının pozisyonlarının dondurulmuş olması ve yüzey nikelin boşta kalan bağlarının hidrojen atomuyla doldurularak kümenin bütün tek-kristal yüzeylerde olduğu gibi nötr olmasını sağlamaktır.

Diğer taraftan Ni<sub>13</sub> yüzeyine etilen adsorpsiyonu için tüm nikel atomları kendi konumlarında serbest bırakılmış ve hiç hesapsal hidrojen atomu kullanılmamıştır. İlk olarak sade küme için bir denge geometrisi hesabı yapılmış ve icosahedral (IC) Ni<sub>13</sub> kümesi için ortalama 2.412Å Ni-Ni bağ uzaklığı ile elde edilmiştir. Optimize edilmiş etilen molekülü Nikel kümesi yüzeyinden belirli bir uzaklığa yerleştirilmiş ve hareketli koordinat ve denge geometrisi hesapları yapılmıştır. Daha sonra adsorplanmış etilen molekülünün hidrojenasyon tepkimesi hareketli koordinat hesapları ile yapılmıştır.

Ni<sub>55</sub> kümesi için geometri optimizasyon hesapları 55 adet N atomunun mevcut bilgisayar kapasitesinde DFT yöntemi kullanabilmek için çok yüksek olmasından dolayı PM3 yarı-empirik kuantum kimyasal yöntemi ile yapılmıştır. Tüm hesaplarda, nikel kümeler nötr, elektronlar serbest, ve nikel atomları tüm yönlerde serbest tutulmuştur. Genel enerji minimumunu belirlemek için değişik spin çarpanları kullanılmıştır. Lathiotakis ve arkadaşları [Lathiotakis, 1996] ve Luo [Lou, 2002] tarafından belirtildiği gibi Jahn-Teller bozunumları nikel kümelerin tam optimizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Denge geometrisi hesaplarında yönsel bağlanmanın göz ardı edilmesi durumunda nikel kümeler için yanlış yapının bulunabileceği de açıkça belirtilmiştir. Bu sebepten dolayı kuantum mekanik hesaplar Jahn-Teller bozunumları ile ve hiçbir simetri kısıtı olmadan yapılmıştır.

Ni<sub>55</sub> kümesi yapmak için ilk olarak Ni<sub>13</sub> yapısı, bir nikel atomunun çevresine 12 nikel atomunun teorik olarak Pellarin ve arkadaşları [Pellarin, 1994], Lathiotakis ve arkadaşları [Lathiotakis, 1996], Stave ve Pristo [Stave, 1992], Northby [Northby, 1987], Raghavan ve arkadaşları [Raghavan, 1989] ve deneysel olarak Nayak ve arkadaşları [Nayak, 1997] tarafından önerilen Mackay icosahedral yapıya uygun olarak dizilmesi ile oluşturulmuştur. Ni<sub>55</sub> için girdi geometrisi Ni<sub>13</sub> nanokümesinin üstüne ikinci bir tabaka Ni atomu Schmit [Schmit, 1990] tarafından önerilen, n. katmandaki atom sayısı y olacak şekilde;  $y = 10n^2 + 2$  formülüne göre, yerleştirilerek oluşturulmuştur.

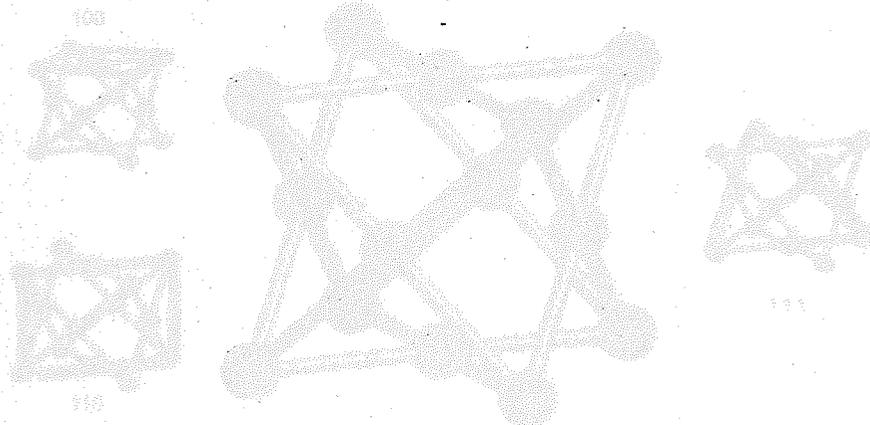
Kuantum mekaniksel araştırmalar Ni<sub>55</sub> kümesinin en iyi geometrisindeki toplam sistem enerjisi tespitini ve yapısal bilgiyi kapsamaktadır. Ni<sub>55</sub>'in hesaplanan toplam enerjisini atomik bağlanma enerjisine çevirmek için aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$E_{\text{atom}} = \frac{\{ \text{Ni}_n \text{ kümesinin toplam enerjisi} \} - n \{ \text{Tek Ni atomunun enerjisi} \}}{n}$$

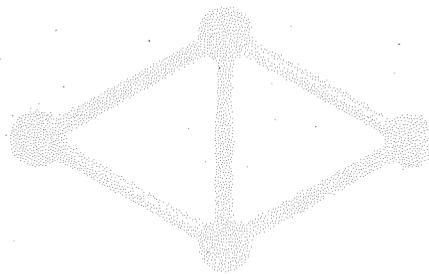
Hesaplamalarda köşeyüksek seçilmek amacıyla, Nikel 111 yüzeyinin fiziksel ve kimyasal n sayısı kümedeki toplam atom sayısını göstermektedir. Küme ve tek atom için aynı kuantum mekaniksel hesap yöntemi kullanılmıştır. Bu oluşturulan kristal birim yapısı (Unit cell) Şekil 1'de gösterilmektedir. Bu kristal birim yapısından Şekil 1'deki gibi kesit alınarak 4 Nikel atomlu 111 yüzeyi (Şekil 2) oluşturulmuştur. Oluşturulan bu yüzeyin farklı spinlere göre elektron yoğunluğu kurusu sonuçları Tablo 2'de gösterildiği gibidir. ÜFT ile yapılan hesaplamalar en düşük enerjiyi veren yapıyı 3'de göstermektedir.

Tablo 1 Nikel'in kristal yapısının (fcc) Wyckoff parametreleri

(4a)	000, 1/2 0 1/2, 1/2 1/2 0, 0 1/2 1/2
Lattice Parametre, $a = 3.52487 \text{ \AA}$	



Şekil 1 Nikel'in kristal birim yapısı (Unit cell) ve düşük endekseli yüzeylen



Şekil 2 Nikel'in kristal yapısının 4 atomlu 111 yüzeyi

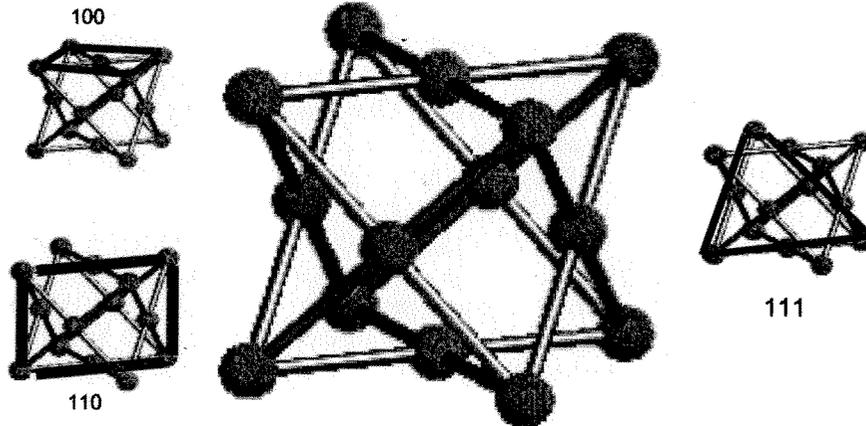
## Nikel(111) kristal yüzeyi

Hesaplamlarda kolaylık sağlamak amacıyla, Nikel 111 yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini gösteren, en küçük metal kümesi Wyckoff parametreleri (Tablo 1) kullanılarak oluşturulmuştur. Bu parametreler sayesinde oluşturulan kristal birim yapısı (unit cell) Şekil 1' de gösterildiği gibidir. Bu kristal birim yapısından Şekil 1' deki gibi kesit alınarak 4 Nikel atomlu 111 yüzeyi (Şekil 2) oluşturulmuştur. Oluşturulan bu yüzeyin farklı spinlere göre elektron yoğunluğu teorisi sonuçları Tablo 2 de gösterildiği gibidir. DFT ile yapılan hesaplamalar en düşük enerjiyi spin çarpanı 3'de göstermektedir.

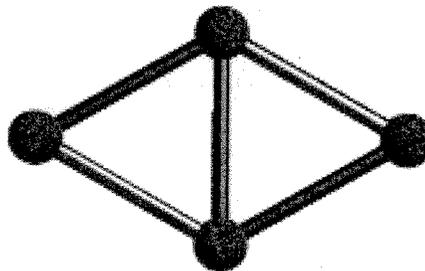
Tablo 1 Nikelin kristal yapısının (fcc) Wyckoff parametreleri

(4a) 000;  $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0; 0  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$

Lattice Parameter, a = 3,52387 Å



Şekil 1 Nikelin kristal birim yapısı (Unit cell) ve düşük endeksli yüzeyleri



Şekil 2 Nikelin kristal yapısının 4 atomlu 111 yüzeyi

Nikel(111) Tablo 2 Nikelin 4 atomlu 111 yüzeyinin kuantum kimyasal sonuçları

Spin Çarpanı*	DFT E (a.u.)
1	-6047,11211
3	-6047,128795
5	-6047,114213
7	-6047,074549
9	-6047,011761
11	hesaplanmamıştır
13	-6046,815716
15	hesaplanmamıştır

\* Spin çarpanı = Eşleşmemiş elektron sayısı + 1

Nikel 111 yüzeyinde, sistemin 120 K' in altında moleküler şekilde adsorbe olduğu X-Y. Zhu ve J.M.Vinco tarafından 1999'da belirtilmiştir [Zhu, 1999]. Bu yüzey üzerinde 100 yüzeyin üzerine, Horiuchi-Polanyi mekanizmasında, belirlenmiş gibi di-sigma bağlayıcı yüzeye tutunmuş olarak belirtilmektedir [Demuth, 1978]. 100 yüzey üzerinde sistemin bir karbon atomu da bir nikel atomuna bağlanmak istediğinde yarı pi bağ oluşumaktadır [Zaara, 1997, Zaara, 1995, Zaara, 1990, Han, 1978 ve Horiuchi, 1985]. Ayrıca, LEIS [Lohwald, 1979], SEM (scanned-energy mode photoelectron diffraction) [Bao, 1994 ve Bao, 1995] ve MEXAFS [Carr, 1985] deneyleri sonuçları göstermektedir ki adsorpsiyon boyunca C-C bağ Ni(111) yüzeyine hemer hemer paralel konumlanmaktadır. Ayrıca, C-C bağ uzunluğunu 1,47 Å [Bach, 1981] ve Ni-C bağ uzunluğunu 1,90 Å [Bao, 1994] olduğu belirlenmiştir. Etilen Adsorpsiyon Enerjisi Sektörü ve Çözünürlüğü [Baker, 1989] tarafından, 63,0 ve 63,6 kJ/mol (14,82 ve 15,27 kcal/mol) olarak belirtilmiştir.

Ceylan ve arkadaşları [Ceylan, 1994, Ceylan, 2001, Haug, 2001 ve Bürgi, 2002], deneysel olarak Ni(111) yüzey için göstermektedir ki, katalizörün içinden gelen hidrojen atomu etileni hidrojen ederken, Nikel yüzeyine bağli olan hidrojen atomunun bu etileni oluşturmaktadır. Bu etileni hidrojen etileni yüzeye adsorbe olmuş etilenin bir nikel çözümlenmesiyle değişimlenmesi ve nikel olarak, K2S sistemin etileni dönüştürme rapor edilmiştir. Haug ve arkadaşlarının [2001] [Haug, 2001] çalışmasında, etilenin etilen radikalinde etilen dönüştürme reaksiyonunda mekanizmanın mekanizması olarak hem yüzey hidrojeninin hem de bu etileni mekanizma etileni olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada etileni, incelenmiş ve etileni mekanizma etileni olarak belirtilmiştir.

## Nikel(111) Yüzeyi üzerinde Etilen Hidrojenasyonu

Projede daha önce de belirtildiği gibi fcc kristal yapılı nikel yüzeyinin nanoküme ile reaksiyon kinetiği açısından farklılığını gözlemlmek için elektron yoğunluğu teorisi (DFT) hesapları yapılmıştır. Literatür incelenmesi sonucu olarak kristal yapılı yüzeylerden en kararlı olan 111 yüzeyi oluşturulmuş, ve bu yüzey üzerinde hidrojenasyon reaksiyonu olarak etilenin etana dönüşümü hesapları DFT metodu kullanılarak yapılmıştır. Araştırmalar sonucunda bu konu üzerine yapılmış olan birçok deney sonucuna ulaşılmış ancak hidrojenasyon reaksiyonu üzerine teorik çalışmaya rastlanılamamıştır. Bu anlamda bu projemiz hem bu eksikliğı tamamlamakta hem de etilen hidrojenasyonunun mekanizmasında bilinmeyen adımların da tespitini sağlamaktadır.

Uzun yıllardır, etilen hidrojenasyonunun mekanizması farklı geçiş metallerinin yüzeylerinde araştırılmaktadır. İlk mekanizma, 1934 yılında Horiuti ve Polanyi [Horiuti, 1934] tarafından önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre, ilk önce etilen metal yüzeye iki karbonundan yani iki sigma bağı oluşturarak adsorbe olur (di-sigma bağı etilen). Daha sonra hidrojen molekülü yüzeye adsorbe olur ve atomlarına ayrılır. Bu hidrojen atomu sayesinde, ilk önce etilenden ( $C_2H_4$ ) etil radikali ( $C_2H_5$ ) ve bu radikalden de etan ( $C_2H_6$ ) oluşur. Bu mekanizma hala oldukça kabul gören bir mekanizma olmasına karşın, günümüzde, etilen hidrojenasyonunun farklı yüzeylerde farklı mekanizmalar da gösterdiği kanıtlanmıştır.

Nikel 111 yüzeyinde, etilenin 120 K' in altında moleküler şekilde adsorbe olduğu X.-Y. Zhu ve J.M.White tarafından 1989'da belirtilmiştir [Zhu, 1989]. Bu yüzey üzerinde 100 yüzeyinin tersine, Horiuti-Polanyi mekanizmasında belirtildiği gibi di-sigma bağıyla yüzeye tutunduğu belirtilmektedir [Demuth, 1978]. 100 yüzeyi üzerinde etilenin iki karbon atomu da bir nikel atomuna bağlanmak istemekte yani pi bağı oluşturmaktadır [Zaera, 1987, Zaera, 1988, Zaera, 1990, Horn, 1978 ve Nishijima, 1989]. Ayrıca, LEED [Lehwald, 1979], SEM (scanned-energy mode photoelectron diffraction) [Bao, 1994 ve Bao, 1995] ve NEXAFS [Carr, 1985] deneyleri sonuçları göstermektedir ki adsorpsiyon boyunca C-C bağı Ni(111) yüzeyine hemen hemen paralel kalmaktadır. Ayrıca C-C bağ uzunluğunun 1.47 Å [Ibach, 1981] ve Ni-C bağ uzunluğunun 1.90 Å [Bao, 1994] olduğu belirtilmiştir. Etilen adsorpsiyon enerjisi Sellers ve Gislason (1999) [Sellers, 1999] tarafından -62.0 ve -63.8 kJ/mol (14.82 ve 15.27 kcal/mol) olarak rapor edilmiştir.

Ceyer ve arkadaşları [Daley, 1994, Ceyer, 2001, Haug, 2001 ve Bürgi, 2002], deneysel olarak Ni(111) yüzeyi için göstermektedirler ki, katalizörün içinden gelen hidrojen atomu etileni hidrojene ederken, Nikel yüzeyine bağı olan hidrojen atomlarının hiç etkisi olmamaktadır. Bu enerjistik hidrojenlerin önceden yüzeye adsorbe olmuş etilen ile nikel etkileşimi değiştirmedikleri ve miktar olarak %65 etilenin etana dönüştüğü rapor edilmiştir. Haug ve arkadaşlarının (2001) [Haug, 2001] çalışmasında, etilenden etil radikali elde etmek için mutlaka bu enerjistik hidrojen atomunun gerektiği ancak etil radikalinden etana dönüşmesi reaksiyonunda mekanizmanın bilinmediği ancak hem yüzey hidrojeninin hem de bu enerjistik hidrojenin rol alabileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada ikiside incelenmiş ve aktivasyon bariyerleri birbirleriyle kıyaslanmıştır.

**Etilenin adsorpsiyon enerjisi:** Sistemin enerjistik nikel kümesinin enerjisi etilen moleküllerinin enerjisiyle karşılaştırılarak, etilenin adsorpsiyon enerjisi hesaplanmıştır. Etilenin adsorpsiyon enerjisi, etilenin nikel yüzeyine adsorbe olma enerjisi olarak hesaplanmıştır. Etilenin adsorpsiyon enerjisi, etilenin nikel yüzeyine adsorbe olma enerjisi olarak hesaplanmıştır. Etilenin adsorpsiyon enerjisi, etilenin nikel yüzeyine adsorbe olma enerjisi olarak hesaplanmıştır. Etilenin adsorpsiyon enerjisi, etilenin nikel yüzeyine adsorbe olma enerjisi olarak hesaplanmıştır.

## Muhtemel Reaksiyon Mekanizmaları

Bu çalışmada üç farklı mekanizma denenmiştir. Bu mekanizmaların sonuçları ve kıyaslanması aşağıda verilmiştir. Bütün mekanizmalarda, birinci adım, literatüre bağlı kalınarak, etilen adsorpsiyonu olmuştur.

### ADIM 1: Ni(111) Yüzeyine Etilen Adsorpsiyonu

Etilenin nikel katalizörünün yüzeyine bağ uzaklığında varlığının (yaklaşık 1.90 Å), farklı spin çarpanlarıyla bulunmuş toplam sistem enerjisinde ve adsorpsiyon enerjisinde nasıl bir değişiklik yaptığını gözlemek amacıyla denge geometrisi (EG) ve input geometrisi (SP) hesaplamaları SPARTAN programı kullanılarak yapılmıştır. Bu sonuçlar Tablo 3' de gösterilmektedir.

Tablo 3 Etilen ve Nikel 111 kümesinin elektron yoğunluğu teorisi ile farklı spin çarpanlarıyla hesaplanması sonuçları

*Spin Çarpanı ve hesaplama şekli	Toplam Enerji a.u.	C-C bağ uzunluğu (Å)	C-Ni bağ uzunluğu (Å)
1-EG	-6125,727749	1,493	2,009
3-EG	-6125,728578	1,456	2,005
5-EG	-6125,559577	1,20 (asetilen oluşumu gözlenmiştir.)	
9-EG	-6125,624309	1,507	2,361

\* Spin çarpanı = Eşleşmemiş elektron sayısı + 1

Tablo 3' de gösterilmekte olan hesap sonuçlarına göre, sistemin toplam (Nikel 111 kümesi ve etilen) spin çarpanının enerjideki önemsiz derecedeki farklılık nedeniyle bir veya üç olabileceği görülmektedir. Bu durumda yapılması gerekenin çıkan geometrik sonuçların yorumlanması olduğuna karar verilmiştir. Spin çarpanı bir olursa deneysel sonuçlara en yakın netice alındığı görüldüğünden bu parametre seçilmiştir. Buna ek olarak, nikel kümesinin tek başına en düşük enerji değerine spin çarpanının üç olduğu durumda yani iki elektronunun serbest olduğu ve bu elektronları etilenin açık olan 2 elektron isteğini karşıladığı ve dolayısıyla elektronların paylaşıldığı düşünülmüştür. Bu durumda düşünülmesi gereken önemli bir nokta da etilen yüzeyden uzakta iken sistemin spin çarpanı dolayısıyla enerjisinin nasıl değişmekte olduğu konusudur. Yapılan hesaplamalar sonucunda, etilenin nikel kümesinden uzaklığı 5.0 ve 4.0 Å iken, sistemin toplam spin çarpanının üç olması gerektiği zira spin çarpanı bir iken hesabın yapılamadığı gözlenmiştir. Bu durumda sistemde uzakta ve yakında bu çarpanda değişiklik olduğu anlaşılmıştır.

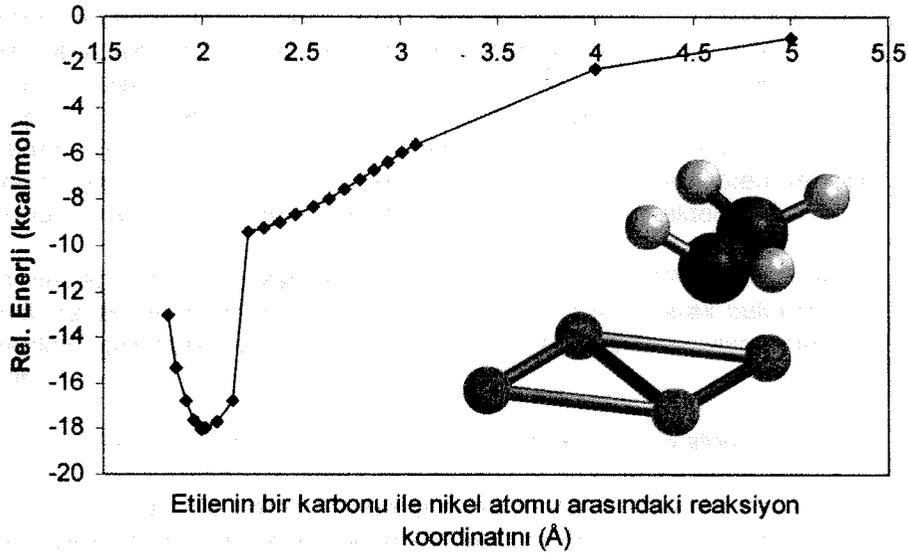
Elektron yoğunluğu teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanan sonuçların deneysel verilerle karşılaştırabilmesi için sistemin relatif enerjisinin hesaplanması gerekmektedir. Bu adım için bu değer aşağıda gösterildiği gibi hesaplanmaktadır:

$$\text{Relatif enerji} = \text{Sistemin enerjisi} - \text{Nikel kümesinin enerjisi} - \text{Etilen molekülünün enerjisi}$$

Etilen adsorpsiyonu çalışması sırasında, bu relatif enerji değerinin bulunmasında tekrar spinin önemi ortaya çıkmıştır. Beklenileceği gibi yüzeyin ve etilenin etkileşimi az iken, bu relatif enerji değerinin sıfıra yakın olması gerekmektedir. Bu beklenti doğrultusunda, etilenin nikel yüzeyine

bağ uzaklığına yakın olduğu durumda nikel kümesinin spin çarpanını bir olarak değiştirdiği anlaşılmıştır. Aynı şekilde, etilenin yüzeyden uzakta olduğu durumda sistemin spin çarpanı üç dolayısıyla nikel kümesinin spin çarpanının yine tek başına olduğu gibi üç olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, sistemin toplam relatif enerjisi alınırken sistemi oluşturan molekül ve katalizör kümesinin boşta kalmış olan elektronlarının toplamıyla sistemin boşta olan elektron sayısının aynı olması gerektiği saptanmıştır. Şöyle ki, etilen adsorpsiyonunda sistemin boşta kalmış elektronu (spin çarpanı bir) bulunmamaktadır. Bu durumda relatif enerji alınırken nikel kümesinin ve etilenin de eşleşmemiş elektronu bulunmaması gerekir yani ikisinde spin çarpanı bir olmuştur.

Buna göre yapılan enerji profili hesapları sonucu Şekil 3' de gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre, etilenin Nikel 111 yüzeyine emiliminin enerjisi teorik olarak -18,0 kcal/mol olmuştur. Bu değer, H. Sellers ve J. Gislason [Sellers, 1999] tarafından rapor edilen deneysel -15,0 kcal/mol değeriyle örtüşmektedir. Geometrik özelliklerinden etilenin iki karbonu arasındaki uzaklık 1,485 Å ve etilenin yüzeye en yakın karbonu ile nikel arasındaki uzaklık 2,014 Å olarak elektron yoğunluğu teorisi kuantum kimyasal hesaplama sonucu olarak tespit edilmiştir. Bu bağ uzunlukları deneysel sonuçlar olan, C-C 1,47 Å [Ibach, 1981] ve Ni-C 1,90 Å [Bao, 1994] değerleriyle büyük benzerlik göstermektedirler.



**Şekil 3** Nikel 111 yüzeyine etilen adsorpsiyonu elektron yoğunluğu teorisi ile hesaplanan enerji profili grafiği Denge geometrisi

\*Relative enerjisi = Toplam enerji (0) – Ni kümesinin enerjisi (0) – Etilenin enerjisi (0)

\*Parantez içindeki sayılar eşleşmemiş elektron sayılarını göstermektedirler

Kuantum kimyası kullanılarak titreşim frekansları da bulunabilmektedir. DFT metoduyla yapmış olduğumuz etilenin Ni(111) yüzeyine adsorpsiyonu neticesinde oluşan geometrinin titreşim frekanslarının hesap sonuçları mevcut olan deneysel sonuçlarla Tablo 4' da kıyaslanmıştır. Bu tablodan görüldüğü gibi, elde etmiş olduğumuz geometrinin doğruluğu, bir kez daha, teorik olarak hesaplanmış titreşimlerin, deneyselle yakınlığı ile kanıtlanmıştır.

**Tablo 4** Etilenin Ni(111) yüzeyi üzerindeki elektron yoğunluğu teorisi (DFT) ile hesaplanmış titreşim frekansları ve önemli deneysel sonuçlarla kıyaslanması

	Deneysel Cooper ve Raval (1995) (s-1)	Deneysel Lehwald ve Ibach (1979) (s-1)	DFT Bu Çalışma (s-1)
$\rho$ CH <sub>2</sub> (rock)	-	740	734
$\tau$ CH <sub>2</sub> (twist)	-	880	877
$\chi$ CH <sub>2</sub> (wag)	1088	1100	1082
$\alpha$ CH <sub>2</sub> (scissor)	1418	1440	1438
$\nu$ C=C (stretch)	-	1200	1213
$\nu$ CH <sub>2</sub> (stretch)	2943	2970	2965

### Mekanizma A

#### ADIM A-2: Adsorbe olmuş etilen ile enerjistik hidrojen atomunun reaksiyonu

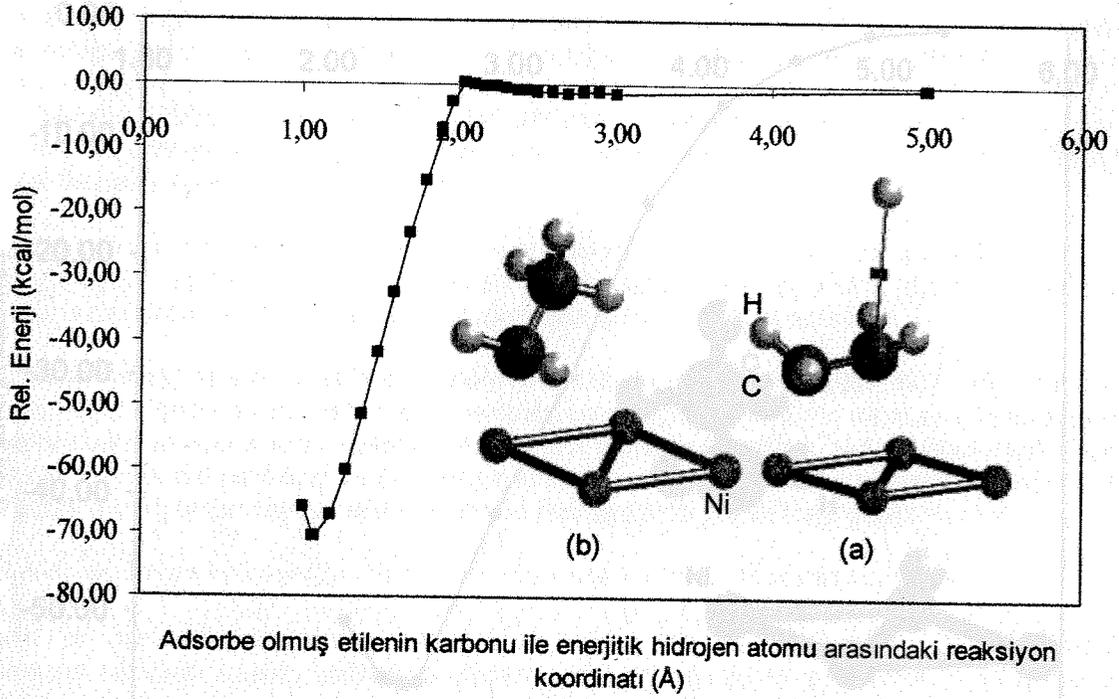
Bu mekanizma denememizde ikinci adım olarak Daley ve arkadaşlarının [Daley, 1994] makalelerinde belirtildiği gibi enerjistik hidrojen atomunun yüzeye adsorbe olmuş etilen ile tepkimesi öngörülmüştür. Enerjistik hidrojen atomu yani nikel katalizörünün yüzeyinin altına adsorbe olmuş olan hidrojen atomları (subsurface hydrogen atom) normal yüzey hidrojenlerine göre 24,0 kcal/mol [Bürge, 2002] daha fazla enerjiye sahiptirler. Reaksiyon esnasında bu atomlar katalizör içinden dışarı çıkarlar ve yüzeyde adsorbe durumda olan etilen ile tepkimeye girerler. Bu çalışma sonunda elde edilen enerji profili Şekil 4 'de gösterilmektedir.

Şekil 4' de görüleceği gibi, bu reaksiyonun aktivasyon bariyeri 0,19 kcal/mol ve reaksiyon enerjisi -70,55 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Sistemin spin çarpanı 2 olarak bulunmuştur. Relatif enerji aşağıda gösterildiği gibi hesaplanmıştır. Parantez içindeki sayılar eşleşmemiş elektron sayılarını göstermektedir.

$$\text{Relatif Enerji} = \text{Adım A-2 (1)} - \text{Adım 1 (0)} - 1\text{H atomu (1)}$$

Bu reaksiyonun sonunda elde edilen denge geometrisinde, etilenin iki karbon atomu arasındaki uzaklık 1,523 Å ve etilenin yüzeye en yakın karbonu ile nikel atomu arasındaki uzaklık 2,010 Å olmuştur. Bu reaksiyonun sonunda beklenildiği gibi etilenin enerjistik hidrojenle tepkimeye giren karbonu nikel yüzeyinden uzaklaşmıştır. Bunun nedeni bu karbonun artık nikel ile elektronlarını paylaşmasına gerek kalmamasıdır. C-C bağ uzaklığı da artık bu bağın çift bağ olmayıp tek bağa dönüştüğünü göstermektedir.

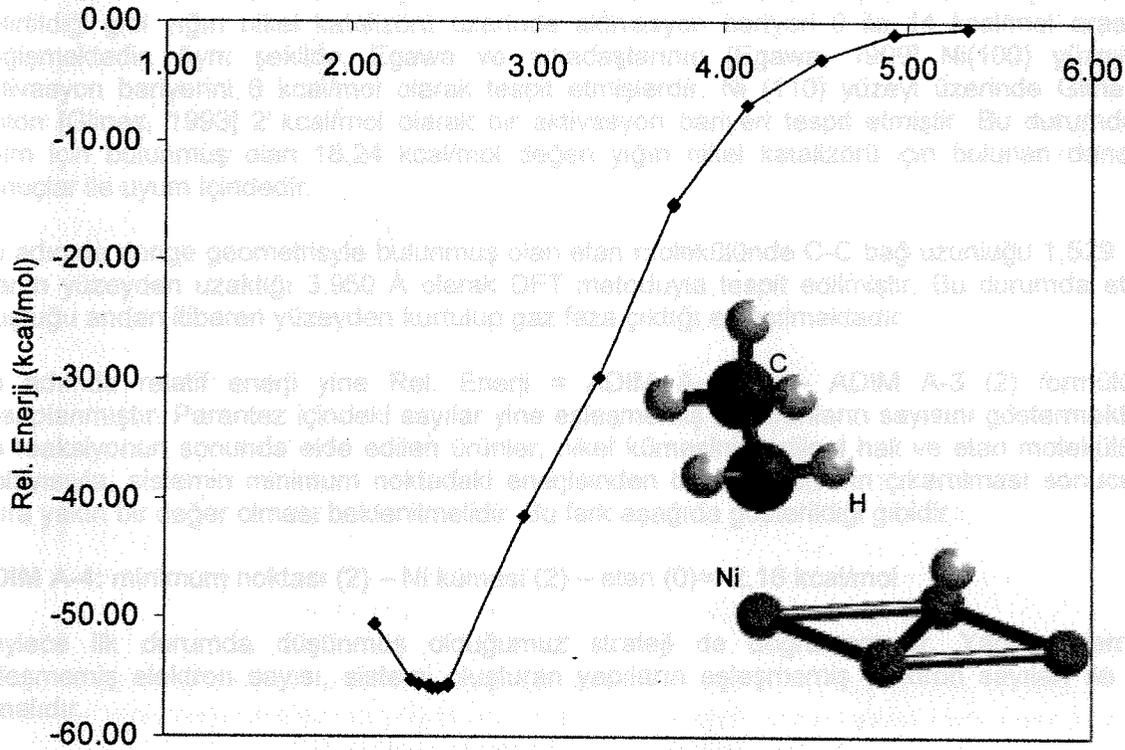
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Daley ve arkadaşlarının [Daley, 1994] çalışmalarıyla uyumlu olarak, etilenin nikel yüzeyine adsorbe olmuş hidrojen atomunun nikel yüzeyine adsorbe olmuş etilenle tepkimesi, hidrojen atomunun nikel yüzeyinden çıkması ve etilenin nikel yüzeyine adsorbe olmuş etilenle tepkimeye giren karbonu nikel yüzeyinden uzaklaşmasıdır. C-C bağ uzaklığı da artık bu bağın çift bağ olmayıp tek bağa dönüştüğünü göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Daley ve arkadaşlarının [Daley, 1994] çalışmalarıyla uyumlu olarak, etilenin nikel yüzeyine adsorbe olmuş hidrojen atomunun nikel yüzeyine adsorbe olmuş etilenle tepkimesi, hidrojen atomunun nikel yüzeyinden çıkması ve etilenin nikel yüzeyine adsorbe olmuş etilenle tepkimeye giren karbonu nikel yüzeyinden uzaklaşmasıdır. C-C bağ uzaklığı da artık bu bağın çift bağ olmayıp tek bağa dönüştüğünü göstermektedir.



**Şekil 4** Mekanizma A - Adım2: Enerjitik hidrojen atomunun Nikel(111) yüzeyine adsorbe olmuş etilen ile tepkimesinin elektron yoğunluğu teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanmış olan enerji profili: (a) Başlangıç geometrisi (b) Denge geometrisi.

#### ADIM A-3: Yüzey etil radikali içeren Ni (111) yüzeyine H atomu adsopsiyonu

Etil radikalinden etana dönüşüm tepkimesinin yüzey hidrojeni ile mi yoksa enerjitik hidrojen atomu ile mi olduğu Haug ve arkadaşlarının [Haug, 2001] makalesinde de belirtildiği gibi deneysel ve teorik olarak bilinmemektedir. Bu durumda, iki olasılığın da incelenmesi gerektiğine karar verilmiştir. Bu anlamda ikinci bir enerjitik hidrojen atomu oluşturulup adsorbe durumda olan etil radikaline enerji profili hesabıyla yaklaştırılmak istenmiştir. Ancak farklı noktalardan ve uzaklıklardan yapılan bu denemelerin sonucunda nikel yüzeyinin bu hidrojen atomuna karşı adsorbe olmuş etil radikalinden daha istekli olduğu görülmüştür. Her şekilde bu hidrojen atomu yüzey hidrojeni haline gelmiş ve etil radikaline öyle yaklaşmıştır. Bunun sonucu olarak mekanizma A' nın üçüncü adımı olarak hidrojen atomunun yüzeye adsorbe olmasına karar verilmiştir. Sistemin spin çarpanı üç olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma Şekil 5' de gösterildiği gibi aktivasyon bariyeri olmadan gerçekleşmiş olup -55,85 kcal/mol reaksiyon enerjisine sahiptir. Bu değer, ab initio metoduyla bulunan tek başına hidrojen atomunun Ni(111) yüzeyine adsorbe enerjisi olan 62,0 kcal/mol [Yang, 1993] değeri ile desteklenmektedir. Hidrojen atomunun bulunduğu nokta hcp noktası olup teorik olarak Kresse ve Hafner [Kresse, 2000] ile Watson ve arkadaşları [Watson, 2000]; deneysel olarak Ito ve arkadaşları [Ito, 1999] ile Christmann ve arkadaşları [Christmann, 1974] tarafından yapılmış olan sonuçlarla desteklenmektedir.



Enerjistik H atomu ile katalizör yüzeyi arasındaki reaksiyon koordinatı (Å)

**Şekil 5** Mekanizma A – Adım 3: Hidrojen atomunun Nikel(111) yüzeyine adsorpsiyonun elektron yoğunluğu teorisi kullanılarak hesaplanmış enerji profili ve denge geometrisi  
\*Rel enerji= Adım A-3 (2) – Adım A-2 (1)- 1H atomu (1)

Kresse ve Hafner [Kresse, 2000] DFT metodu kullanarak yapmış oldukları hesaplarda Ni-H bağ uzunluğunu 1,67 Å ve H atomunun yüzeyden uzaklığını 0,87 Å olarak tespit ederken, Watson ve arkadaşları [Watson, 2000] ab initio metoduyla, aynı uzaklıkları sırasıyla 1,708 Å ve 0,92 Å olarak rapor etmişlerdir. Bu sonuçlar bizim bulmuş olduğumuz 1,696 Å ve 1,022 Å değerlerini desteklemektedirler. Ayrıca Ni-C ve C-C bağ uzaklıkları Adım A-2 de 2,01 Å ve 1,523 Å iken yüzey hidrojeninin varlığı ile 2,017 Å ve 1,523 Å olmuşlardır.

**ADIM A-4: Yüzey hidrojenin yüzey etil radikaliyle reaksiyonu**

Yüzey hidrojeninin oluşmasından sonra bu yüzey hidrojenin adsorbe etil radikali ile tepkimesi dördüncü adım olarak düşünülmüştür. Bu Ceyer ve arkadaşlarının belirttiği duruma uymaktadır. Şekil 6 elde edilmiş olan enerji profilini göstermektedir. Bu adımda spin çarpanı üç ile yapılan enerji profili hesabıyla 18,0 kcal/mol civarında bir bariyer elde edilmiş, bu reaksiyonda büyük önemi olan bu nokta "transition state" hesap modeliyle büyük bir başarıyla tekrar hesaplanmış ve 18,24 kcal/mol aktivasyon bariyeri elde edilmiştir. Bu hesabın yapılabildiği olması ve çıkan geometrinin enerji profili ile bulunan geometriye son derece yakın olması bu adımın dolayısıyla mekanizmanın doğruluğunu desteklemektedir. Bu adımda hesaplanmış olan reaksiyon enerjisi - 21,55 kcal/mol olmuştur.

Ni(111) yüzeyinde oluşan etilen hidrojenasyonunun aktivasyon bariyeri teorik veya deneysel olarak literatürde rastlanılamamıştır. Ancak, Koh ve Hughes (1974) [Koh, 1974] tarafından belirtildiği gibi yığın nikel katalizörü üzerinde aktivasyon bariyeri 0 ile 14 kcal/mol arasında değişmektedir. Aynı şekilde, Egawa ve arkadaşlarının [Egawa, 1999] Ni(100) yüzeyinde aktivasyon bariyerini 6 kcal/mol olarak tespit etmişlerdir. Ni (110) yüzeyi üzerinde Glines ve Anton [Glines, 1993] 2 kcal/mol olarak bir aktivasyon bariyeri tespit etmiştir. Bu durumda bu adım için bulunmuş olan 18,24 kcal/mol değeri yığın nikel katalizörü için bulunan deneysel sonuçlar ile uyum içindedir.

Bu adımda denge geometrisyle bulunmuş olan etan molekülünde C-C bağ uzunluğu 1,529 Å ve etanın yüzeyden uzaklığı 3,950 Å olarak DFT metoduyla tespit edilmiştir. Bu durumda etanın oluştuğu andan itibaren yüzeyden kurtulup gaz faza çıktığı anlaşılmaktadır.

Bu adımda relatif enerji yine Rel. Enerji = ADIM A-4 (2) – ADIM A-3 (2) formülü ile hesaplanmıştır. Parantez içindeki sayılar yine eşleşmemiş elektronların sayısını göstermektedir. Bu reaksiyonun sonunda elde edilen ürünler, nikel kümesinin orijinal hali ve etan molekülüdür. Dolayısıyla, sistemin minimum noktadaki enerjisinden bu belirtilenlerin çıkartılması sonucunun sıfıra yakın bir değer olması beklenilmelidir. Bu fark aşağıda gösterildiği gibidir

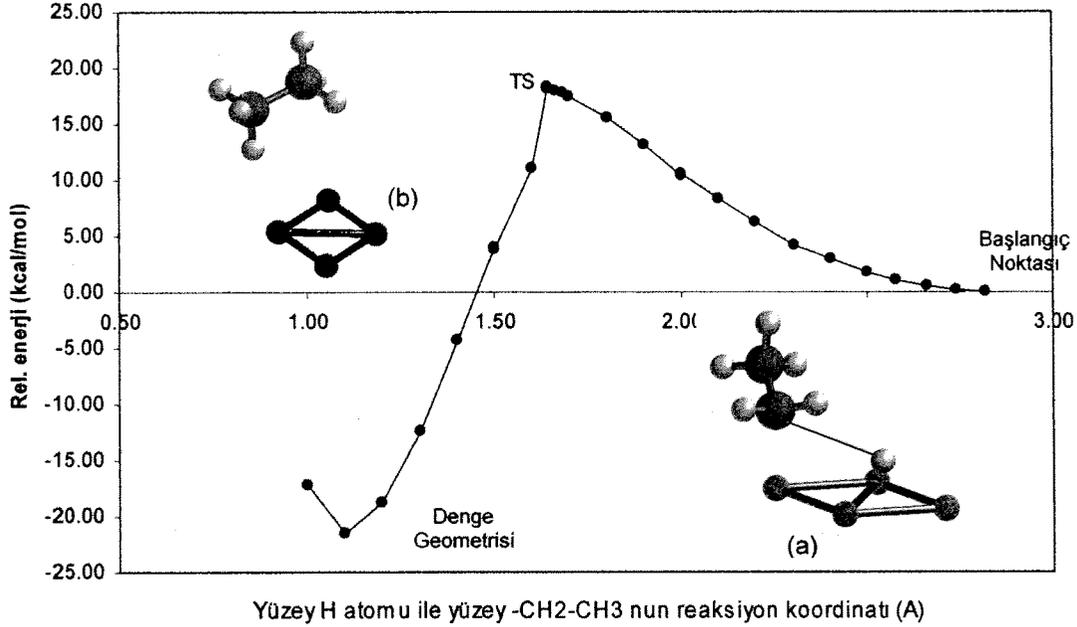
**ADIM A-4:** minimum noktası (2) – Ni kümesi (2) – etan (0) = -2,16 kcal/mol

Böylece ilk durumda düşünmüş olduğumuz strateji de doğrulanmıştır. Yani, sistemdeki eşleşmemiş elektron sayısı, sistemi oluşturan yapıların eşleşmemiş elektron sayıları ile aynı olmalıdır.

Termodinamiğe dayanarak etilenden etan oluşturulmasının reaksiyon enerjisi yaklaşık olarak -140 kcal/mol olarak rapor edilmiştir [Neurock, 2000]. Bizim önermiş olduğumuz Mekanizma A' da dört adım bulunmaktadır. Bu adımların reaksiyon enerjileri toplamı yani -18,0 - 70,55 - 55,85 - 21,55 = -165,95 kcal/mol olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, termodinamik açıdan uygun olan bir mekanizma DFT metoduyla tespit edilmiş bulunmaktadır.

Bu mekanizmada yine yüzey hidrojeni oluşturulmuş ancak bu yüzey hidrojeni sadece bir hidrogen atomu değil aynı zamanda bir radikaldir. Dolayısıyla mekanizmanın üçüncü adım, Mekanizma A' gibi yüzey hidrojeni oluşturulmuş ancak aynı zamanda bir radikaldir. Böylelikle mekanizmanın son aşamada hidrojen bağı kırılarak hem de enerjiyle hidrojenle yüzey hidrojeni oluşturulmuş bir yapıya geçmiştir. Şekil 7 de olduğu gibi bu mekanizmada aktivasyon bariyeri 18,24 kcal/mol'dur. Bu bariyer Adım A-4'de +18,24 kcal/mol olduğundan Mekanizma A' yan olarak mekanizma daha fazla olduğu düşünülmektedir. Bu adımın reaksiyon enerjisi -17,23 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Grafikte görüldüğü gibi karbon ile enerjilik hidrojen atomu arası 1,53 Å mesafesinde N-C uzaklığı 4,00 Å'dir. Dolayısıyla, etan molekülü oluşmaya başlamış ve nikel kümesi ile bağı kırarak gaz faza çıkmıştır. Bu noktadan sonra sistemin hidrojenasyonu gaz fazdan devam etmektedir.

Termodinamiğe dayanarak etilenden etan oluşturulmasının reaksiyon enerjisi yaklaşık olarak -140 kcal/mol olarak rapor edilmiştir [Neurock, 2000]. Aynı zamanda aşağıda gösterilen olan bu mekanizmanın toplam enerji hesabı ile de tepkime enerjisinin hesaplanması mümkündür.



**Şekil 6** Mekanizma A – Adım4: Yüzey hidrojen atomunun yüzey etil radikali ile Nikel (111) üzerinde tepkimesinin elektron yoğunluğu teorisi kullanılarak hesaplanmış olan enerji profili: (a) Başlangıç geometrisi (b) Denge geometrisi.

### Mekanizma B

Bu mekanizmanın Mekanizma A' dan farkı sadece son adımdır. Adım B-2, Adım A-2 ile aynıdır. Adım A-3' de bir yüzey hidrojeni oluşturulmuş ve Adım A-4' de yüzey hidrojeni ile yüzey etil radikali tepkimeye girmişlerdi. Bu mekanizmada yine yüzey hidrojeni oluşturulmuş ancak bu yüzey hidrojeni yerine üçüncü bir hidrojen sistemdeki etil radikalının üzerine gönderilmiştir. Dolayısıyla, bu mekanizmadaki üçüncü adım, Mekanizma A' daki gibi yüzey hidrojeni oluşturulması değil, enerjetik hidrojen ile yüzeydeki etil radikalının tepkimeye girmesidir. Böylelikle nikel katalizörünün hem yüzeyde hidrojen isteği karşılanmış hem de enerjetik hidrojenle yüzey hidrojeni arasındaki fark gözlenmiştir. Şekil 7' de olduğu gibi bu mekanizmada aktivasyon bariyeri 4,26 kcal/mol çıkmıştır. Bu bariyer Adım A-4' de +18,24 kcal/mol olduğundan Mekanizma B' nin oluşma olasılığının daha fazla olduğu düşünülmektedir. Bu adımın reaksiyon enerjisi -77,43 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Grafikte görüldüğü gibi karbon ile enerjetik hidrojen atomu arası 1,90 Å ulaştığında Ni-C uzaklığı 4,00 Å çıkmıştır. Dolayısıyla, etan molekülü oluşmaya başlamış ve nikel kümesi ile bağı koparak gaz faza çıkmıştır. Bu noktadan sonra sistemin hesaplamasına gaz fazdan devam edilmiştir.

Termodinamiğe dayanarak etilenden etan oluşturulmasının reaksiyon enerjisi yaklaşık olarak -140 kcal/mol olarak rapor edilmiştir [Neurock, 2000]. Aynı zamanda aşağıda gösterilmiş olan bağ enerjilerinden tepkime entalpisi hesabı ile de tepkime entalpisini hesaplamak mümkündür.

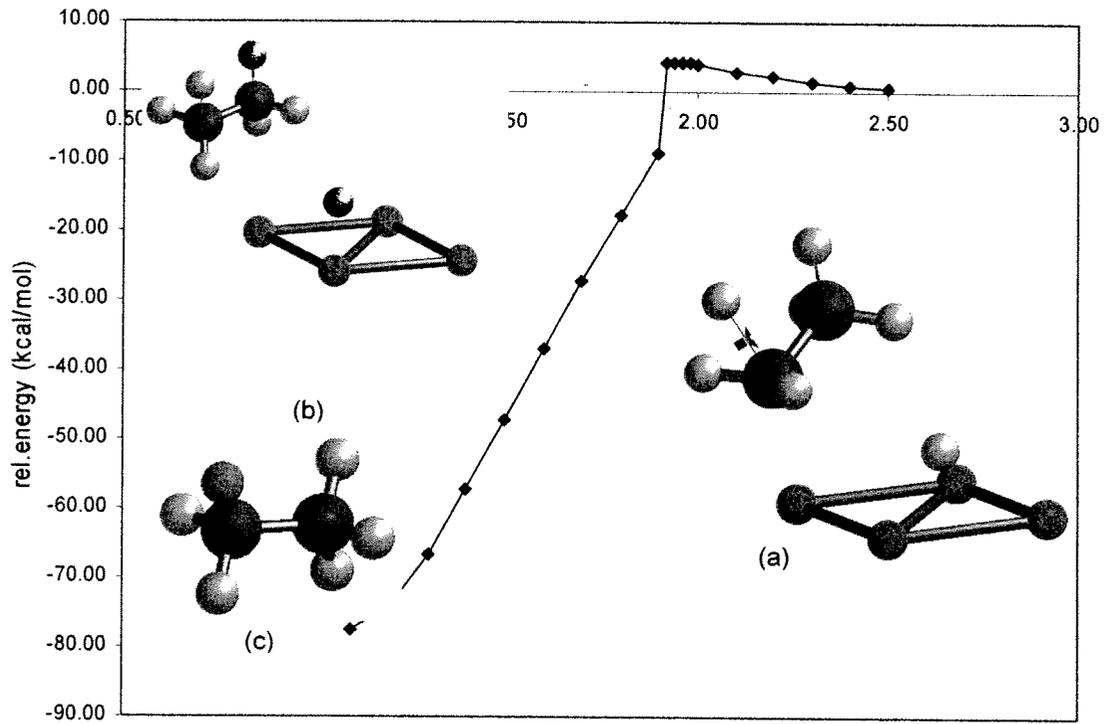
Ortalama Bağ Enerjileri

Bağ	Enerji (kJ/mol)
C-C	348
C=C	612
C-H	412



$$\begin{aligned} \Delta E &= [6x(C-H) + 1x(C-C)] - [4x(C-H) + 1x(C=C)] \\ &= [6x(412 \text{ kJ/mole}) + 1x(348 \text{ kJ/mole})] - [4x(412 \text{ kJ/mole}) + 1x(612 \text{ kJ/mole})] \\ &= 560 \text{ kJ/mol} = 133.8 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Bizim önermiş olduğumuz Mekanizma B' de üç adım bulunmaktadır. Bu adımların reaksiyon enerjileri toplamı yani  $-18,0 -70,55 -77,43 = -165.98 \text{ kcal/mol}$  olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, termodinamik açıdan uygun olan bir mekanizma daha DFT metoduyla tespit edilmiştir.



Enerjistik hidrojen atomu ile yüzey etil radikali arasındaki reaksiyon koordinatı (Å)

**Şekil 7** Mekanizma B – Adım3: Enerjistik hidrojen atomunun yüzey etil radikali ile Nikel(111) üzerinde tepkimesinin elektron yoğunluğu teorisi kullanılarak hesaplanmış olan enerji profili: (a) Başlangıç geometrisi (b) C-H arası bağ uzaklığının 1,90 Å olduğu andaki karbon bileşiğinin durumu (c) Denge geometrisi.

## Mekanizma C

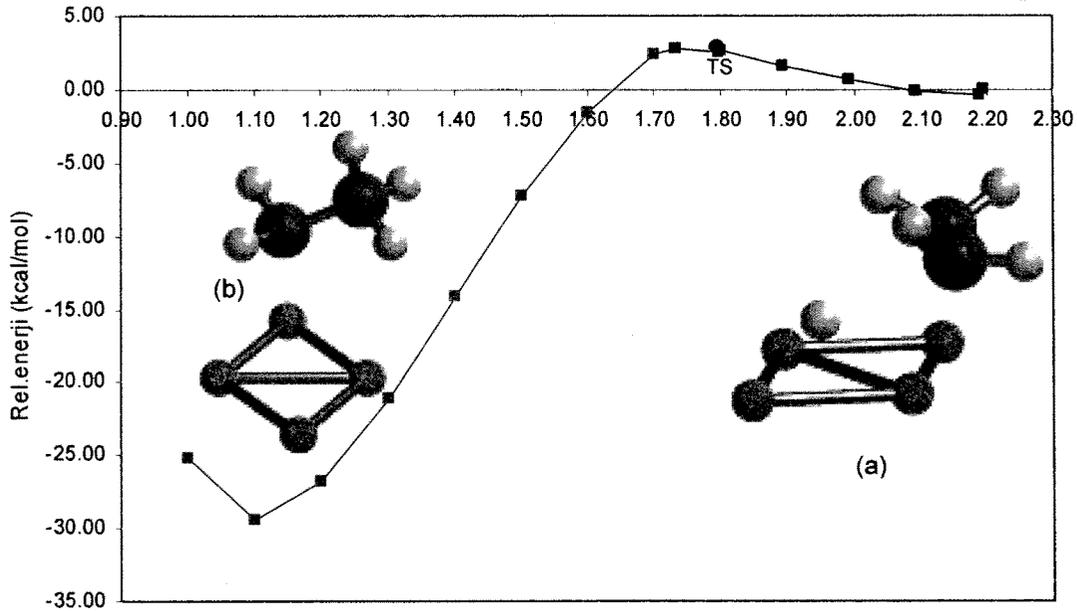
Ceyer ve arkadaşlarının çalışmalarında yüzey hidrojenin etilenin etil radikaline dönüştürülmesi sırasında bir etkisi olmadığı belirtilmiştir. Bu durumu gözlemlemek amacıyla ikinci adım olarak ilk önce bir yüzey hidrojeninin denge geometrisi bulunmuş (Şekil 8 (a)) ve üçüncü adım olarak da (Şekil 8) bu yüzey hidrojen atomunun adsorbe etilen ile reaksiyonu incelenmiştir. Bu iki adım birlikte, mekanizma A' da adım 2'nin alternatifini oluşturmaktadır.

### ADIM C-2: Yüzey hidrojeninin oluşturulması

Bu adımda enerji profili hesabı kullanılmadan sadece denge geometrisi hesabı kullanılarak yüzey hidrojeni oluşturulmuştur. Bu hidrojen adsorpsiyonunun enerjisi  $-41,08$  kcal/mol olarak Rel.enerji=Adım C-2(1) – Adım 1(0) – 1H atomu (1) formülüne uyularak tespit edilmiştir. Hidrojen atomunun yüzeyden olan ve Nikel atomundan olan uzaklıklar  $0,948$  Å ve  $1,692$  Å olmuştur. Bu sonuçlar daha önce Adım A-3 de belirtildiği gibi [Kresse, 2000], [Watson, 2000] ve [Yang, 1993] tarafından desteklenmektedir.

### ADIM C-3: Yüzey hidrojenin yüzey etileni ile reaksiyonu

Bu adımda Şekil 8' de görüldüğü gibi  $2,72$  kcal/mol olan bir aktivasyon bariyeri çıkmıştır. Bu bariyerin varlığı, Mekanizma A - Adım 4'de olduğu gibi, bulunması son derece kritik ve zor olan "transition state" hesabıyla kanıtlanmıştır. Bu adımın reaksiyon enerjisi  $-29,45$  kcal/mol olarak bulunmuştur. Profildeki her nokta yine Rel enerji= Adım C-3(1) – Adım C-2(1) formülüne uyularak tespit edilmiştir.



Yüzey H atomu ile adsorbe olmuş etilen arasındaki reaksiyon koordinatı (Å)

**Şekil 8** Mekanizma C – Adım3: Yüzey hidrojen atomunun yüzey etil radikali ile Nikel(111) üzerinde tepkimesinin elektron yoğunluğu teorisi kullanılarak hesaplanmış olan enerji profili:(a) Başlangıç geometrisi (Adım C-2) (b) Denge geometrisi.

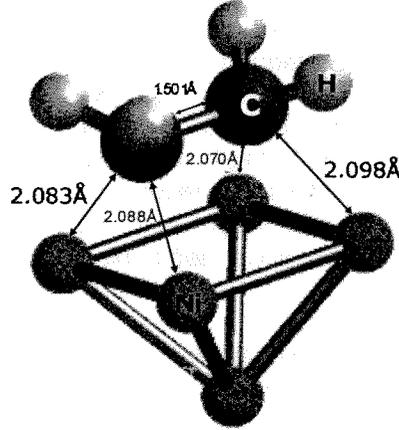
Mekanizma A' da ve B' de etil radikalinin oluşması enerjistik hidrojenle önerilmiş neredeyse bariyersiz bir enerji profili elde edilmiş ve tek adımla sistemin enerjisi -70,55 kcal/mol kadar düşmüştür. Dolayısıyla Ceyer ve grup arkadaşlarının deneysel olarak göstermiş oldukları yüzey hidrojenin etkisinin enerjistik hidrojene oranla çok daha az olduğu teorik olarak da kanıtlanmıştır. Mekanizma C' nin sonraki adımları mekanizma A'nın Adım 3 ve 4'ü veya B' nin Adım 3'ü gibi olmaktadır. Çünkü Adım C-3' de bulunan denge geometri hesabının sonucu karbon-karbon bağ uzunluğunu 1,523 Å ve karbon ile yüzey arasındaki uzaklığı 2,008 Å olarak göstermektedir. Bu değerler yüzey etileninin enerjistik hidrojen ile oluşturulduğu Adım A-2 ve Adım B-2'deki 1,523 Å ve 2,010 Å değerleriyle uyusmaktadır.

#### **Denenen Mekanizmaların Kıyaslanması**

Bu çalışılmış olan üç mekanizmadan Mekanizma B' nin reaksiyon kinetiği açısından en az bariyere sahip olduğu görülmüştür. Mekanizma A' daki en yüksek aktivasyon bariyeri; yüzey hidrojeninin yüzey etil radikali ile tepkimeye girmesi sonucunda açığa çıkan 18,24 kcal/mol enerjidir, Mekanizma B' de ise en yüksek aktivasyon bariyeri enerjistik hidrojen ile yüzey etil radikalının reaksiyonundaki sadece 4,26 kcal/mol olan bariyerdir. Mekanizma C' nin ise ikinci adımı ikinci adımları bariyersiz olan diğer mekanizmalara göre yaklaşık 3 kcal/mol olan bir bariyere sahiptir. Beklenildiği gibi nikel katalizörünün içine adsorbe olup daha sonra büyük bir enerjiyle yüzey üzerine çıkan, dolayısıyla, yüzey hidrojenine göre 24 kcal/mol daha fazla enerjiye sahip olan enerjistik hidrojen ile ilk önce etilenin daha sonra etil radikalının tepkimeye girmesi en muhtemel mekanizmadır. Bu sonuç Ceyer ve arkadaşlarının deneysel olarak bulmuş oldukları durumla da son derece bağdaşmaktadır.

## Ni(100) yüzeyi üzerine etilen adsorpsiyonu

Ni(100) hesapları etilenin moleküler olarak, -31.8 kcal/mol adsorpsiyon enerjisiyle Ni(100) üzerine adsorplandığını göstermiştir. Yaptığımız teorik çalışmada elde ettiğimiz -31.8 kcal/mol adsorpsiyon enerjisi Vattuone ve arkadaşlarının [Vattuone, 2000] bu konuda yaptıkları deneysel çalışma sonunda elde ettikleri -33.94 kcal/mol adsorpsiyon enerjisi ile benzeşmektedir. Ayrıca Crispin ve arkadaşları [Crispin, 1999] yaptıkları teorik çalışma sonucunda -15 kcal/mol ile -27 kcal/mol arası DFT adsorpsiyon enerjileri bildirmişlerdir. Hesaplarımızda elde ettiğimiz Ni(100) üzerinde etilen ikinci katmandaki nikelere göre  $\pi$ -bağı tipinde adsorplanmıştır. Bu bulgu Zaera ve arkadaşlarının [Zaera, 1987, Zaera, 1988, Zaera, 1990] ve Nishijima ve arkadaşlarının [Nishijima, 1989] deneysel, Crispin ve arkadaşlarının da [Crispin, 1999] teorik çalışmalarının sonuçları ile uyumludur. Yapılan denge geometrisi hesapları etilenin yüzeyden uzaklığı, ortalama C-Ni, C-H ve C-C bağ uzaklıkları sırasıyla 1.596 Å, 2.085 Å, 1.102 Å ve 1.501 Å sonuçlarını vermiştir. Bu sonuçlar ve elde edilen denge geometrisi Şekil 9 da gösterilmiştir.



Şekil 9. Ni(100) üstüne adsorplanmış etilenin denge geometrisi sonuçları

## Ni<sub>13</sub> Nanokümelere

Quantum Cube 4 işlemcili iş istasyonunun içerdığı PQS programı ile 13 atom içeren nikel nanokümesinin geometri optimizasyonu ve frekans hesapları gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarımızda mevcut olan normal PC bilgisayarlarla da SPARTAN' 02 programı kullanılarak yine 13 atomlu nikel nanokümesinin optimizasyonu yapılmıştır. Tek işlemcili PC'lerde çalışan Spartan programı ve QuantumCube iş istasyonumuzun hesap süreleri Tablo 5de gösterilmiştir. 4 işlemcili sistemde çalışan PQS yazılımı aynı hesabı 10 kat daha hızlı yapmıştır. Optimize edilmiş 13 atomlu nikel kümesinin "icosahedral" yapısı Şekil 10'da gösterilmektedir.

Tablo 5 SPARTAN ve PQS programlarının hesaplama sürelerinin kıyaslanması

	QUANTUM CUBE PQS	PC SPARTAN
Hesap süresi	4 saat 21 dakika	47 saat 15 dakika

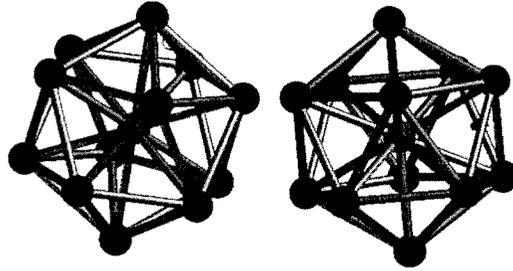
Hesaplamış olduğumuz bağ enerjilerindeki değişimi gözlemlemek amacıyla, bu enerjinin nanokümedeki atom sayısının küp köküne oranını gösteren grafik çizilmiştir. Şekil 11'de, n sayısı kümedeki toplam atom sayısı olmak üzere, bağlanma enerjisi -  $n^{-1/3}$  grafiği ve bu grafik kullanılarak tahmin edilen yığın bağlanma enerjisi verileri sunulmaktadır.  $n^{-1/3}$  parametresi kümelerin bağlanma enerjisi ile doğrusal bir ilişki göstermektedir. Kuramsal çalışmadan elde edilen noktaların birleştirilmesiyle elde edilen doğrunun bağlanma enerjisi eksenini ile kesiştiği nokta, sonsuz sayıda atom içeren bir nikel yığınınındaki kuramsal tahmini bağlanma enerjisini vermektedir. Bulgularımızın literatürdeki diğer teorik çalışmalarla karşılaştırılması Tablo 6'da yapılmıştır.

PQS yazılımı ile 13 atomlu nanokümenin frekans hesaplarını yapılması da mümkün olmuştur. Bulunan sonuçlarda hiçbir negatif frekans değerinin olmaması optimizasyonu yapılan geometrinin gerçekçi olduğunu göstermiştir.

Burada dikkat edilmesi gereken nokta yığın bağlanma enerjisi hesaplarındaki doğruluğun kullanılan yöntemlere bağlı olduğudur. Örnek olarak, Lathiotakis ve arkadaşları [Lathiotakis, 1996] moleküler dinamik yönteminde asgari parametreleri kullanarak 5.69 eV/atom gibi deneysel verilerden sapan bir sonuç bulurken, aynı yöntemi değişik bir teknik ile uygulayan Luo [Luo, 2002] 4.45 eV/atom gibi deneysel veriye çok daha yakın bir sonuç elde etmiştir. Tablo 7'de görülebileceği gibi DFT/B3LYP/m6-31G\*\* yöntemiyle yaptığımız çalışmamız 4.56 eV/atom, Calleja'nın [Calleja, 1999] DFT çalışması da 4.57 eV/atom sonuçlarına ulaşmıştır. Bu değerler Voter ve Chen'in [Voter, 1987] deneysel enerji değeri olan 4.45 eV/atom ile iyi bir uyum içindedir.

**Tablo 6** 13 atomlu nikel nanokümesinin elektron yoğunluğu teorisi ile hem SPARTAN'02 hem PQS programlarıyla hesaplanmış denge geometrisi sonuçları ve diğer teorik çalışmalarla kıyaslanması

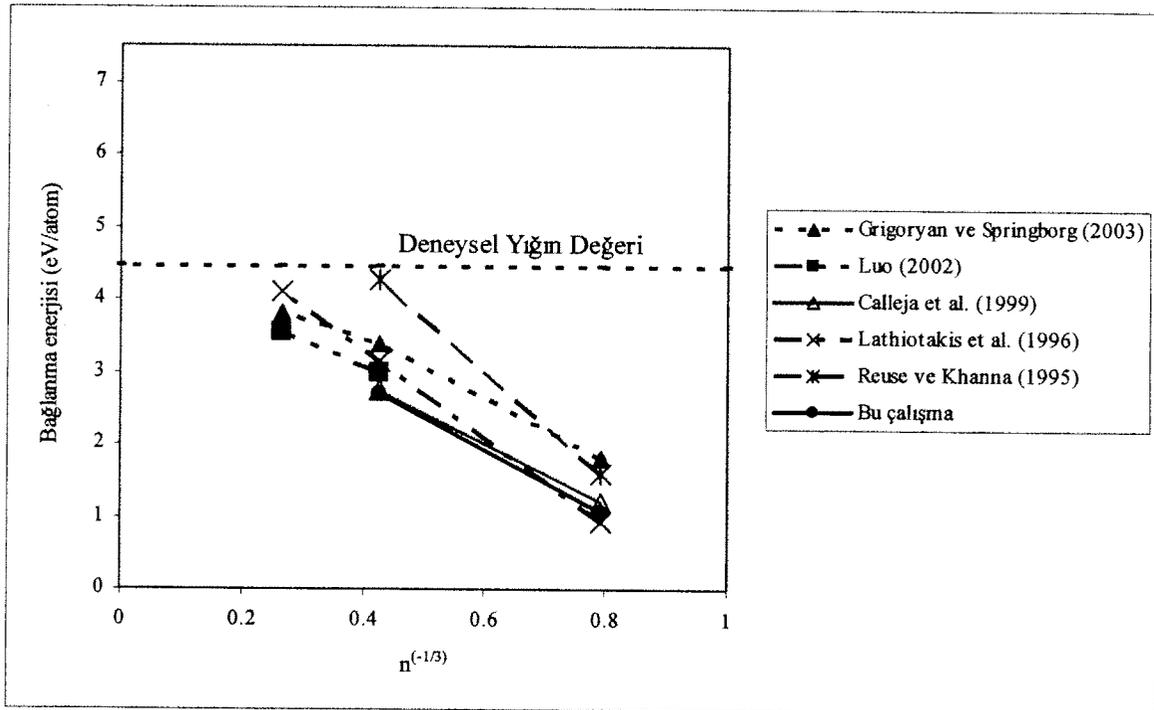
Kaynaklar	Yöntem	Bağlanma enerjisi (eV)/atom	Bağ uzunlukları (Å)
Grigoryan ve arkadaşları (2003)	EAM	3,38	2,36 (c-v)/2,48 (v-v)
Luo (2002)	TB-MD	2,99	2,383 (mean)
Calleja ve arkadaşları, (1999)	ab initio	2,757	2,41 ± 0,03 (c-v)
			2,53 ± 0,03(v-v)
Lathiotakis ve arkadaşları, (1996)	TB-MD	3,16	2,57 (mean)
			fcc 2,73
Reuse ve arkadaşları,(1995)	DFT/LSD	4,26	2,23(c-v)/2,34(v-v)
Raghavan ve arkadaşları,(1989)	CEM	2,72	2,25
Bu çalışmada	SPARTAN PM3 / SM9	3,668	2,257 ± 0,034 (c-v)
	SPARTAN DFT/B3LYP/6-31G**	2,299	2,373 ± 0,018 (v-v)
			2,294 ± 0,016 (c-v)
	PQS DFT/B3LYP/6-31G**	2,703	2,412 ± 0,038 (v-v)
2,371 ± 0,004 (c-v)			
			2,493 ± 0,002 (v-v)



**Şekil 10** Optimize olmuş 13 atomlu nikel nanokümesi

**Tablo 7.** Farklı Nikel kümelerin bağlanma enerjileri değişim grafiği ile öngörülen yığın bağlanma enerjilerinin deneysel yığın bağlanma enerjisi ile karşılaştırılması

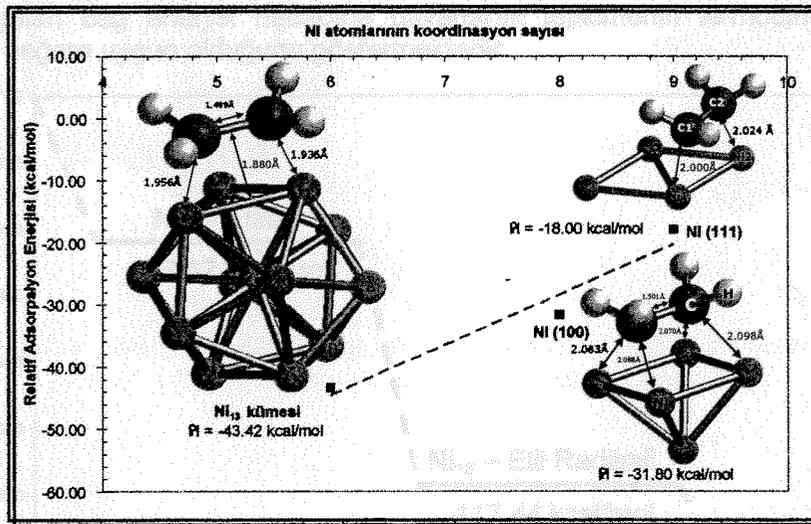
Yazarlar	Yöntem	Ni <sub>2</sub> (eV)/atom	Ni <sub>13</sub> (eV)/atom	Ni <sub>55</sub> (eV)/atom	Kesişme Noktası (eV)/atom
Grigoryan ve Springborg (2003)	EAM	1.81	3.38	3.83	4.93
Luo (2002)	TB-MD		2.99	3.55	4.45
Calleja et al. (1999)	ab initio DFT	1.199	2.757		4.56
Lathiotakis et al. (1996)	TB-MD	0.93	3.16	4.10	5.69
Reuse ve Khanna (1995)	DFT/LSD	1.61	4.26		7.32
Bu Çalışma	DFT / B3LYP / m6-31G**(SM9)	1.078	2.70		4.57
Voter and Chen (1987)	Deneysel				4.45



**Şekil 11.** Bağlanma enerjisi değişimleri (n rakamı kümedeki toplam atom sayısını göstermektedir)

## Ni<sub>13</sub> Nanokümesi ve Nanoküme Üstüne Etilen Adsorpsiyonu

Optimize edilmiş Ni<sub>13</sub> kümesi üzerine etilen adsorpsiyonunun denge geometrisi hesapları yüzeyde di-σ bağlı etilenin oluştuğunu ve adsorpsiyon enerjisinin -43.42 kcal/mol olduğunu göstermiştir. Ayrıca ortalama C-Ni, C-H ve C-C bağ uzunlukları ve etilenin yüzeyden uzaklığı sırasıyla 1.946Å, 1.098Å, 1.489Å ve 1.88Å olarak bulunmuştur. Şekil 12'de Ni(111), Ni(110) ve Ni<sub>13</sub> üzerine etilen adsorpsiyonu nihai sonuçlarında Ni yüzey koordinasyon sayısı ile relatif adsorpsiyon enerjisi arasındaki doğrusal olan ilişki ve Nikel 13 kümesinin denge geometrisi görülmektedir. Ni(111)' den nano boyutlu Ni<sub>13</sub> kümesine giderken adsorpsiyon enerjisi 25.42 kcal/mol azalmakta ayrıca koordinasyon sayısı da 9'dan 6'ya düşmektedir. Ni nanokümelemleri ile ilgili elde ettiğimiz bu bağlantı ilk defa grubumuz tarafından dünya literatürüne duyurulacaktır.



Şekil 12. Değişik Nikel yüzeylerinde, yüzey koordinasyon sayısı ile relatif adsorpsiyon enerjisi arasındaki doğrusal bağlantı.

### Reaksiyon Koordinatı

Şekil 13. Ni<sub>13</sub> nanokümesi yüzeyinde etilen hidrojenasyonu enerji profili

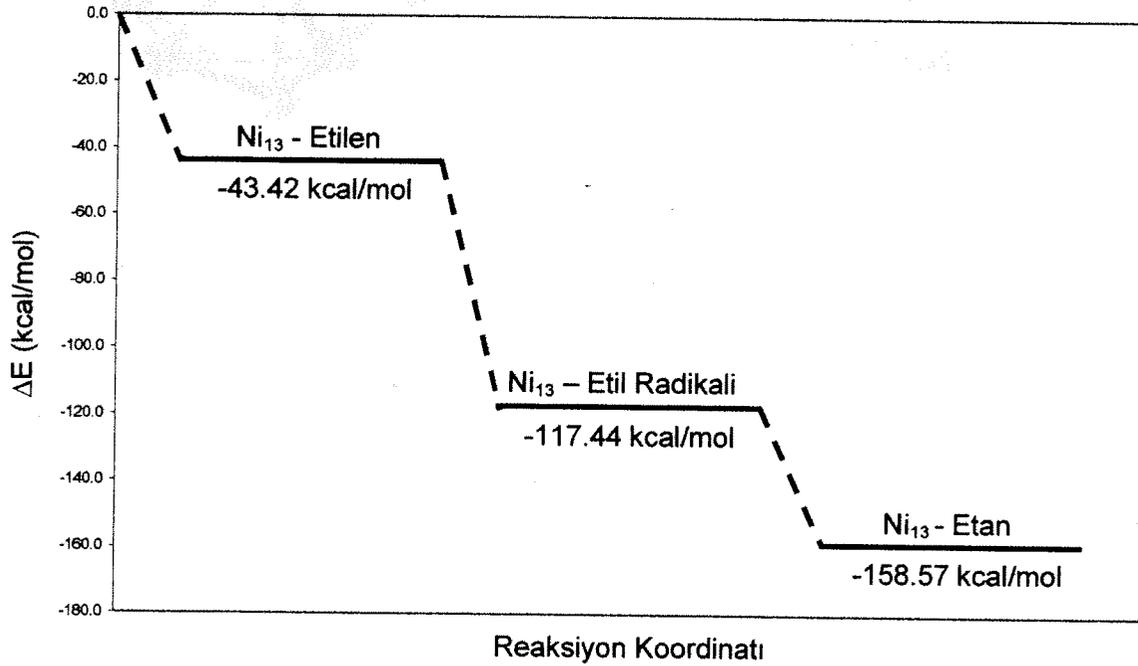
Şekil 13'de hidrojenasyon adımlarındaki geometriler gösterilmiştir. 1. hidrojenasyon adımında aynı Ni(111) yüzeyinde olduğu gibi en yüksek hidrojenle tepkimeye giren karbon atomu yüzeyden uzaklaşmakta, etilen molekülünde C-C σf bağını ve π ve σ bağları kırılmaya başlamıştır. Bu adımda ortalama C-H bağ uzunluğu 1.094 Å, C-C bağ uzunluğu 1.536 Å, ortalama C-Ni bağ uzunluğu ise 2.075 Å olarak bulunmuştur.

2. Hidrojenasyon adımında ise yüzeydeki πf bağları kırılmaya başlamıştır. 2. adımda hidrojenasyonun en yüksek enerjili hidrojen atomu ile tepkimeye giren karbon atomu yüzeyden uzaklaşmakta, etilen molekülünde C-C σf bağını ve π ve σ bağları kırılmaya başlamıştır. Bu adımda ortalama C-H bağ uzunluğu 1.1016 Å, C-C bağ uzunluğu 1.529 Å, ortalama C-Ni bağ uzunluğu ise 2.0609 Å olarak bulunmuştur.

## Ni<sub>13</sub> Nanokümesi Yüzeyi üzerinde Etilen Hidrojenasyonu

Ni(111) yüzeyinde yapılan çalışmaya benzer olarak Daley ve arkadaşlarının [Daley, 1994] makalelerinde belirtildiği gibi enerjistik hidrojen atomunun yüzeye adsorbe olmuş etilen ile tepkimesi uygun görülmüştür. Hidrojenasyon tepkimesi iki adımda gerçekleşmekte, ilk adımda etilen molekülünün tek hidrojean atomuyla tepkimesi sonucu yüzeyde etil radikali ikinci adımda ise etil radikalinin başka bir hidrojen atomu ile tepkimesi sonucunda etan molekülü oluşmaktadır.

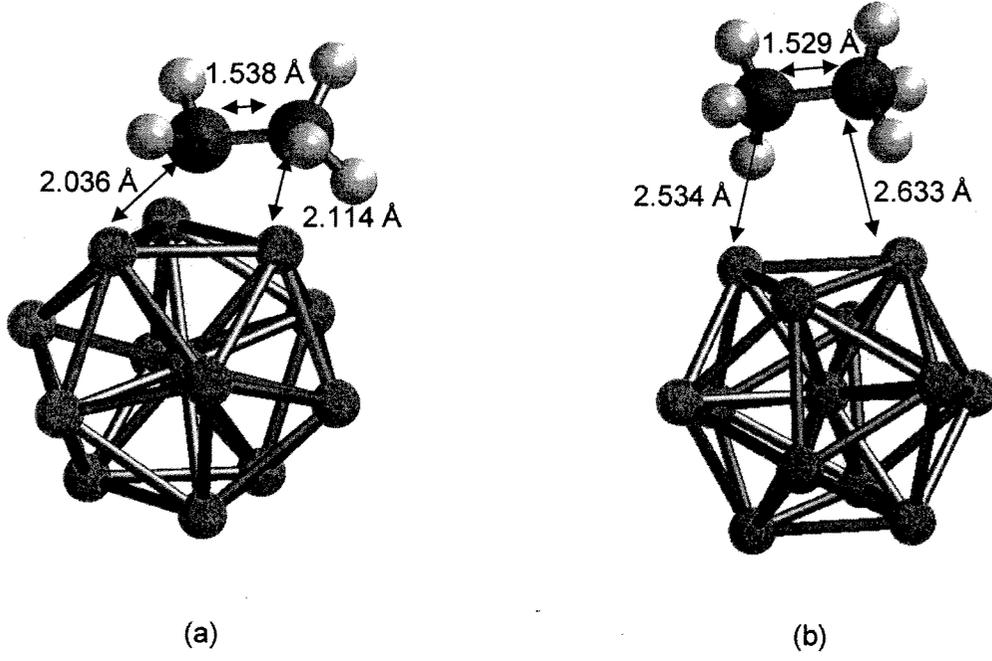
Şekil 13de gösterildiği gibi, etilen adsorpsiyon enerjisi -43.42 kcal/mol, ilk adım olan etil radikali oluşma tepkimesinin tepkime enerjisi -74.03 kcal/mol ve en son olarak da 3. adım olan etan oluşum tepkimesinin tepkime enerjisi -41.13 kcal/mol olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, toplam tepkime entalpisi ise -158.57 kcal/mol olmaktadır. Bu sonuç, Ni(111) yüzeyi için yapılan bağ enerjisi hesabına dayanarak tepkimenin termodinamik olarak hesaplanan toplam değere uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 13. Ni<sub>13</sub> nanaokümesi yüzeyinde etilen hidrojenasyonu enerji profili

Şekil 14de hidrojenasyon adımlarındaki geometriler gösterilmiştir. 1. hidrojenasyon adımında aynı Nikel(111) yüzeyinde olduğu gibi enerjistik hidrojenle tepkimeye giren karbon atomu yüzeyden uzaklaşmakta, etilen molekülünde C-C çift bağının da tek bağa dönüştüğü görülmektedir. Bu adımda ortalama C-H bağ uzunluğu 1.0954 Å, C-C bağ uzunluğu 1.538 Å, ortalama C-Ni bağ uzunluğu ise 2.075 Å olarak bulunmuştur.

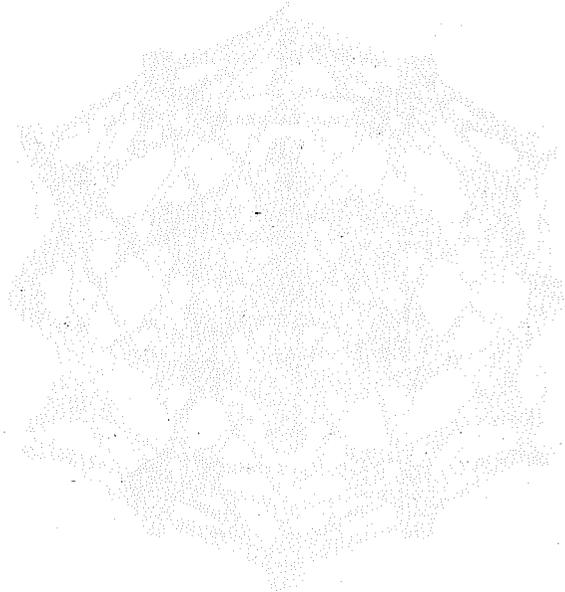
2. Hidrojenasyon adımında ise yüzeydeki etil radikalinin Nikel(111) yüzeyindeki mekanizma çalışmalarımızın ışığında enerjistik hidrojen atomu ile tepkimeye girmesinin uygun olduğu düşünülmüş ve hesaplamalar bu yönde gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürün olan etan molekülünün ortalama C-H bağ uzunluğu 1.1015 Å, C-C bağ uzunluğu 1.529 Å, ortalama C-Ni bağ uzunluğu ise 2.5835 Å olarak bulunmuştur.

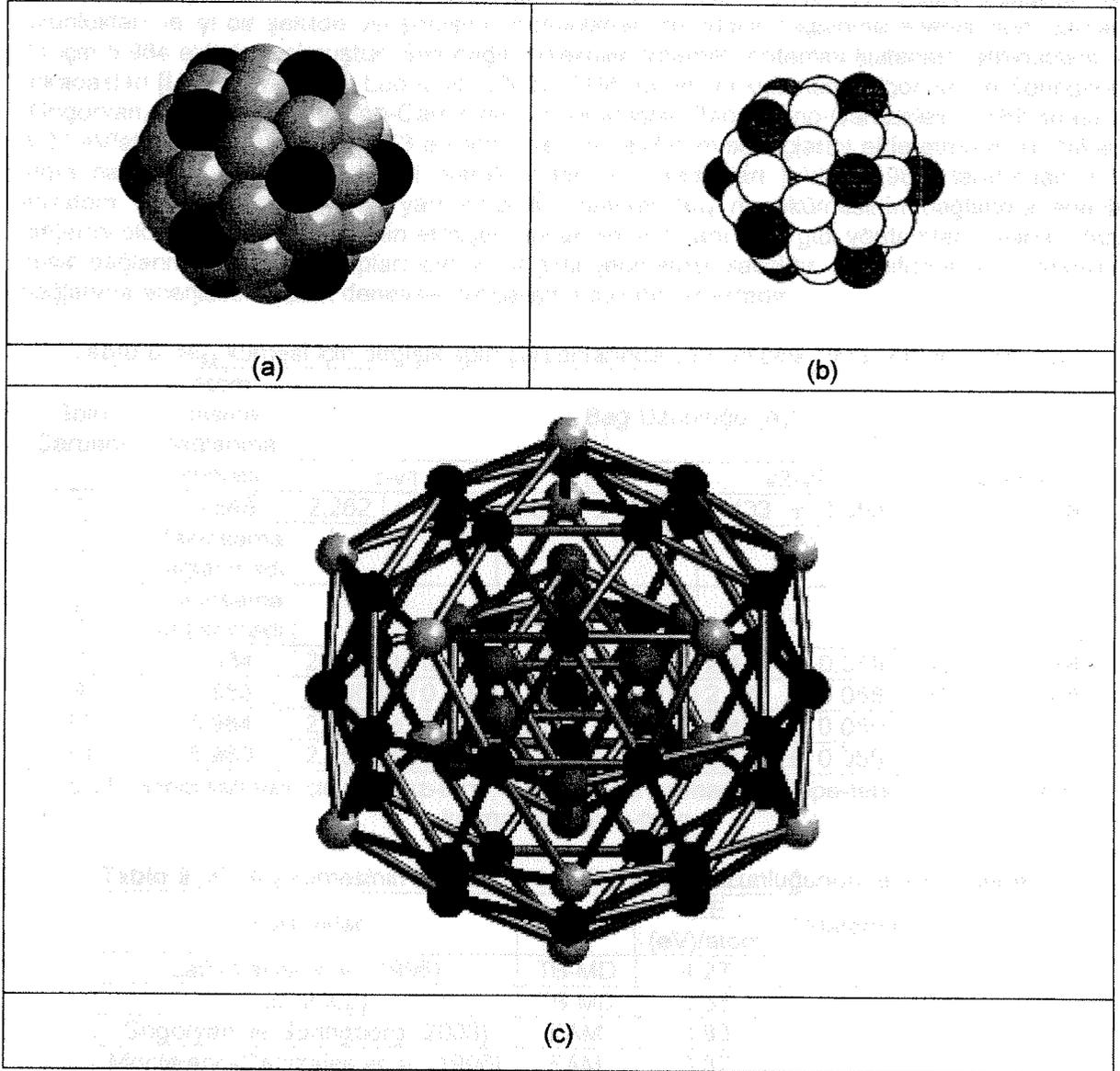


**Şekil 14.** a) 1. Hidrojenasyon adımı (etil radikali oluşumu) denge geometrisi. b) 2. Hidrojenasyon adımı (etan oluşumu) denge geometrisi

## Ni<sub>55</sub> Nanokümesi

Ni<sub>55</sub> nanokümesinin temel enerji seviyesindeki Jahn-Teller bozunumlarına izin verilmiş denge geometrisi hesapları yarı-empirik PM3 yöntemiyle yapılmıştır. Bu çalışmanın en önemli sonucu deneysel olarak Parks ve arkadaşları [Parks, 1991] ve Pellarin ve arkadaşları [Pellarin, 1994], kuramsal olarak da Lathiotakis ve arkadaşları [Lathiotakis, 1996], Luo [Luo, 2002] ve Grigoryan ve arkadaşları [Grigoryan, 2003] tarafından önerilen icosahedral yapının bulunmuş olmasıdır. Parks ve arkadaşları [Parks, 1991] Ni<sub>55</sub> kümesi de dahil olmak üzere bütün nikel nanokümelerinin Mackay icosahedral yapısına sahip olduklarını ayrıca, Ni<sub>13</sub> ile Ni<sub>55</sub> gibi "sihirdi sayı" kümelerinin de deneysel olarak gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Ni<sub>55</sub>'in icosahedral yapısı fotoiyonizasyon deneyleri ve standart kütle spektroskopisi ile Pellarin ve arkadaşları [Pellarin, 1994] tarafından bulunmuştur. Nanokümenin tarafımızdan yapılan yarı-empirik hesaplamalar sonunda elde edilen yapısı ve Parks ve arkadaşlarının [Parks, 1991] deneysel çalışmaları sonucunda bildirdikleri yapı uyum göstermekte olup Şekil 15'de gösterilmiştir.





**Şekil 15.** (a) Yarı-empirik PM3 yöntemiyle hesaplanan icosahedral yapıdaki  $Ni_{55}$  nanokümesi. Koyu renkli atomlar koordinasyon sayısı 6 olan, açık renkli atomlar ise koordinasyon sayısı 8 olan nikel atomlarını göstermektedir, (b) Parks ve arkadaşları tarafından deneysel olarak bildirilmiş olan  $Ni_{55}$  geometrisi, (c)  $Ni_{55}$  kümesinin Icosahedral yapısının top ve çubuk model gösterimi

En düşük enerji konfigürasyonunu belirlemek için  $Ni_{55}$  kümesi temel enerji seviyesi hesapları değişik spin çarpanlarında yapılmıştır. Tablo 8 bağlanma enerjisi ve ortalama merkez – tepe (c-v), birinci ve ikinci tepe-tepe (v-v) ortalama bağ uzaklıkları sonuçlarını özetlemektedir.  $Ni_{55}$  için en uygun geometri,  $2.253 \pm 0.001 \text{Å}$  (birinci katmanın merkez-tepe),  $2.369 \pm 0.001 \text{Å}$  (birinci katman tepe-tepe),  $2.427 \pm 0.059 \text{Å}$  (ikinci katman tepe-tepe) bağ uzunlukları ile sonuçlanmıştır. Bu değerler Tablo 9 da özetlenen teorik literatür değerleri ile karşılaştırılabilir. Bizim yarı-empirik bulgularımız sırasıyla Lathioatakis ve arkadaşları [Lathioakis, 1996], Luo [Luo, 2002] ve Grigoryan

ve Spiringborg [Grigoryan, 2003] tarafından bulunan 2.59Å, 2.45Å ve 2.59Å ortalama bağ uzunlukları ile iyi bir şekilde uyuşmuştur. Hesaplanan en düşük bağlanma enerjisi spin çarpanı 11 için 5.984 eV/atom olmuştur. Sıkı-bağlı moleküler dinamik yöntemini kullanan Lathioatakis ve arkadaşları [Lathioakis, 1996], Luo [Luo, 2002], EAM yöntemini kullanan Grigoryan ve Springborg [Grigoryan, 2003] ve Montejano-Carrizales ve arkadaşları [Montejano-Carrizales, 1996] sırasıyla 4.27 eV/atom, 3.55 eV/atom, 3.83 eV/atom ve 3.87 eV/atom sonuçlarını elde etmişlerdir. Nikelin yığın bağlanma enerjisi deneysel olarak Voter ve arkadaşları [Voter, 1987] tarafından 4.45 eV/atom olarak belirtildiğinden yarı empirik hesaplar Ni<sub>55</sub> nonokümesinin bağlanma enerjisi değerini olduğundan fazla tahmin etmiştir, ancak en son yapı DFT gibi yöntemler kullanan daha kesin bağlanma enerjisi hesapları için iyi bir girdi geometrisi olacaktır. Literatürde Ni<sub>55</sub> kümesinin bağlanma enerjisini bildiren deneysel bir çalışma bulunmamaktadır.

**Tablo 8.** Ni<sub>55</sub> kümesi için değişik spin çarpanlarında yarı-empirik PM3 yöntemi sonuçları

Spin Çarpanı	Atom başına bağlanma enerjisi	Bağ Uzunluğu (Å)*			
		c-v1	v1-v1	v2-v2	Ortalama
1	-5.848	2.262 ± 0.007	2.379 ± 0.005	2.433 ± 0.058	2.411 ± 0.068
3	Yakınsama sağlanmadı	-	-	-	-
5	Yakınsama sağlanmadı	-	-	-	-
7	-5.934	2.260 ± 0.001	2.376 ± 0.001	2.429 ± 0.059	2.407 ± 0.068
9	-5.955	2.260 ± 0.002	2.377 ± 0.001	2.429 ± 0.058	2.407 ± 0.068
11	-5.984	2.253 ± 0.001	2.369 ± 0.001	2.427 ± 0.059	2.404 ± 0.070
13	-5.980	2.253 ± 0.001	2.369 ± 0.001	2.427 ± 0.059	2.404 ± 0.070

\*c-v1: birinci katman için merkez-tepe; v1-v1:birinci katman için tepe-tepe; ve v2-v2:ikinci katman için tepe-tepe.

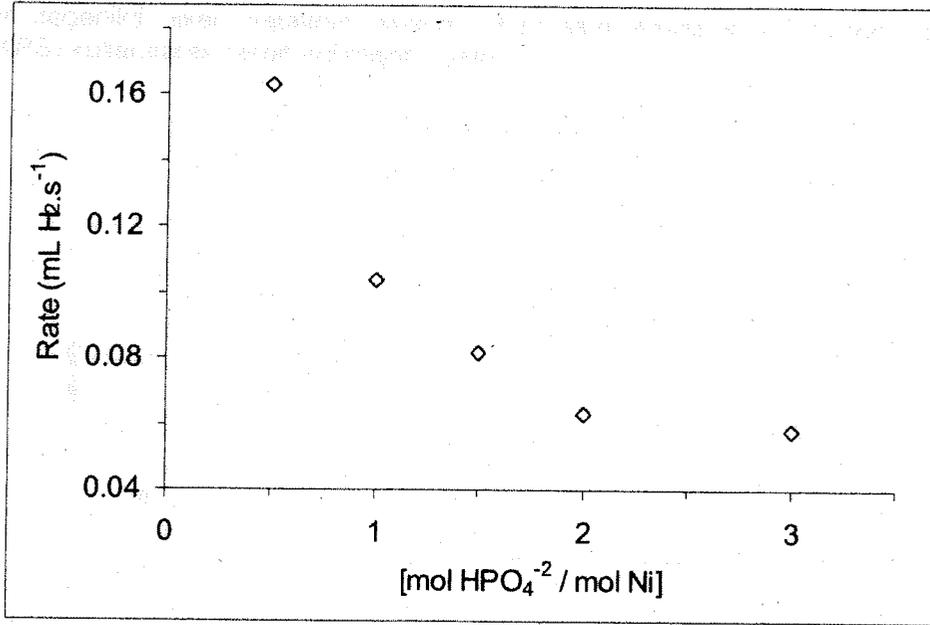
**Tablo 9.** IC Ni<sub>55</sub> kümesinin bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğunun teorik değerleri

Kaynaklar	Yöntem	B.E (eV)/atom	Ortalama Uzaklık (Å)
Lathiotakis et al. (1996)	TB-MD	4.27	2.59
Luo (2002)	TB-MD	3.55	2.45
Grigoryan ve Springborg (2003)	EAM	3.83	2.59
Montejano-Carrizales et al. [1996]	EAM	3.87	-
Bu çalışma	PM3	5.98	2.404 ± 0.070

## Nikel Nanokümleri Deneysel Çalışmaları

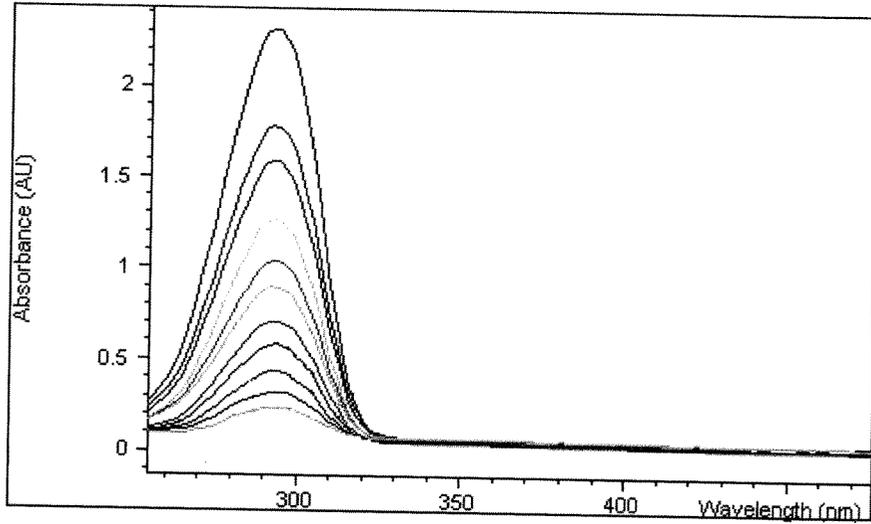
Nikel(0) nanokümleri, sulu çözeltide nikel(II) asetilasetonatın eş zamanlı olarak sodyum borhidrürle indirgenmesi ve hidrojen fosfat anyonu ile topaklanmaya karşı kararlı hale getirilmesi ile elde edilmiştir. Kafes-tanecek boyutu uyum modeline göre [Finke, 2004], hidrojenfosfat iyonunun O-O atomları arasındaki mesafe ile nikel(0) nanokümlerinin yüzeyinde bulunan nikel atomları arasındaki mesafenin uyuşması nedeniyle hidrojenfosfat anyonu nikel(0) nanokümler için iyi bir kararlaştırıcıdır. Ayrıca, hidrojenfosfatın suda çözünür bir anyon olması nedeniyle sodyum borhidrürün hidrolizi için katalizör olarak kullanılacak suda çözünür nikel(0) nanokümlerinin sentezinde kullanılmıştır. Hidrojenfosfat anyonu ile kararlı hale getirilmiş koyu kahverengi renge sahip nikel(0) nanokümlerinin sulu çözeltide oldukça kararlı olduğu gözlemlenmiştir ve katalitik hidroliz tepkimesi süresince herhangi bir külçe metal oluşumu gözlemlenmemiştir.

Kararlaştırıcı olarak kullanılan hidrojenfosfatın nikel(0) nanokümlerinin katalitik aktivitesi üzerindeki etkisini incelemek için, katalitik hidroliz reaksiyonu sabit katalizör derişiminde, farklı  $\text{HPO}_4^{2-}$  derişimleri kullanılarak yapılmıştır. Nikel(0) nanokümlerinin katalitik etkinliğinin artan kararlaştırıcı derişimleri ile azaldığı belirlenmiştir (Şekil 16). En yüksek katalitik etkinliğe ve kararlılığın gözlemlendiği 1/1  $\text{HPO}_4^{2-}$  / Nikel oranı diğer deneylerde kullanılmak üzere seçilmiştir.



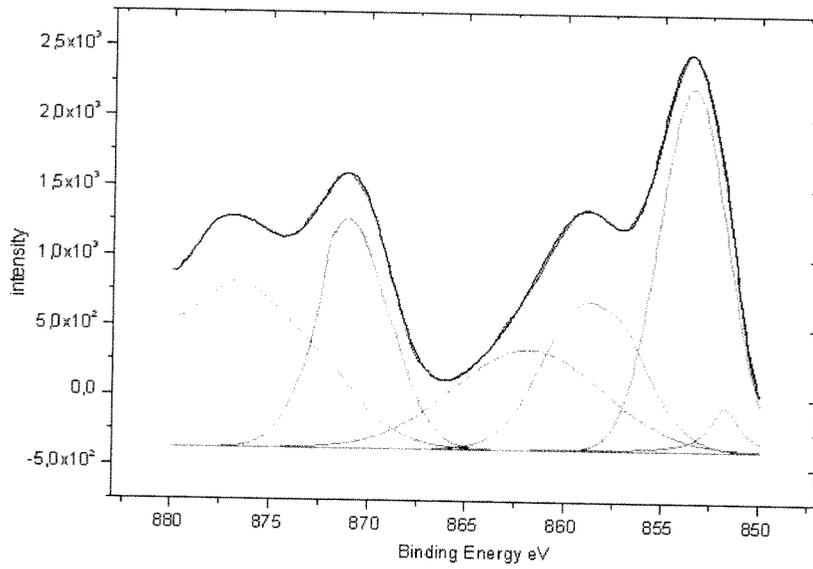
Şekil 16. Farklı  $\text{HPO}_4^{2-}$  / Nikel oranlarına karşı hidrojen gazı çıkış hızı

Nikel(II) asetilasetonatın sodyum borhidrürle indirgenmesi UV-görünür spektroskopisi ile takip edildi. 294 nm deki nikel(II) iyonuna ait soğurmadaki azalma, nikel(II) iyonunun sıfır değerlikli metale indirgenliğini göstermektedir (Şekil 17).



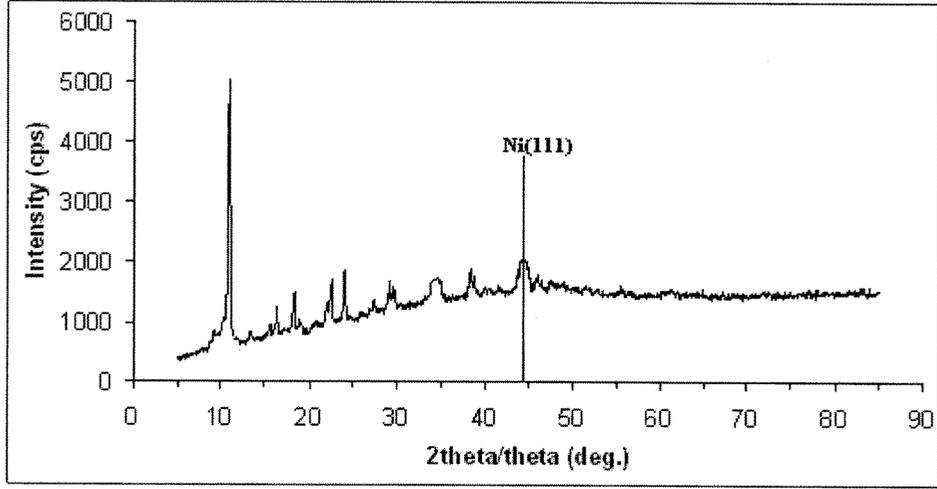
**Şekil 17.** Nikel(II) asetilasetonatın sulu çözeltide sodyum borhidrülle indirgenmesi süresince UV-görünür spectrumundaki değişim

Sıfır değerlikli nikel metalinin oluşumu Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (ESCA or XPS) kullanılarak tespit edilmiştir. (Şekil 18).



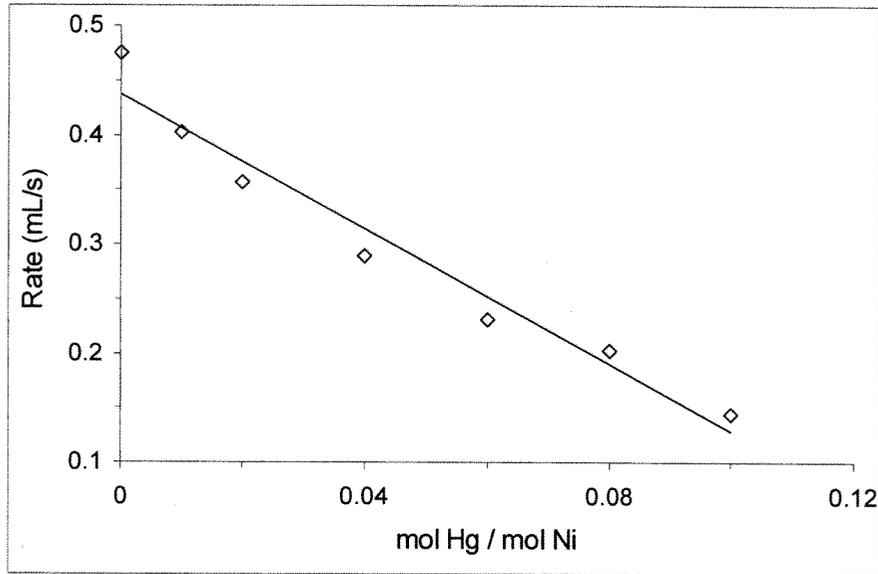
**Şekil 18.** Hidrojenfosfat anyonu ile kararlı hale getirilmiş nikel(0) nanokümelerinin X-Işınları Fotoelektron Spectrumu

Elde edilen nikel(0) nanokümelerinin ortalama parçacık boyutu toz-XRD desenindeki pik genişliğinden Debye-Scherrer formülü kullanılarak  $8.8 \pm 2$  nm olarak hesaplanmıştır (Şekil 19).



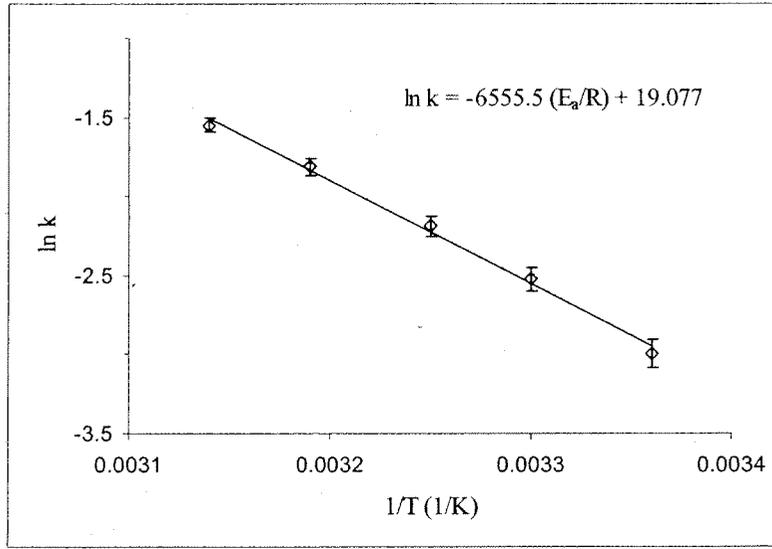
Şekil 19. Hidrojenfosfat anonu ile kararlı hale getirilmiş nikel(0) nanokümelerinin toz-XRD spektrumu

Nanokümelerin yüzeyinde bulunan atomların ne kadarının katalitik olarak aktif olduğunu belirlemek için bir seri civa zehirlenme deneyi yapılmıştır (Şekil 20). Bu deney sonuçlarına göre nikel(0) nanokümelerinin yüzey atomlarının %11'inin katalitik olarak aktif olduğu hesaplanmıştır.

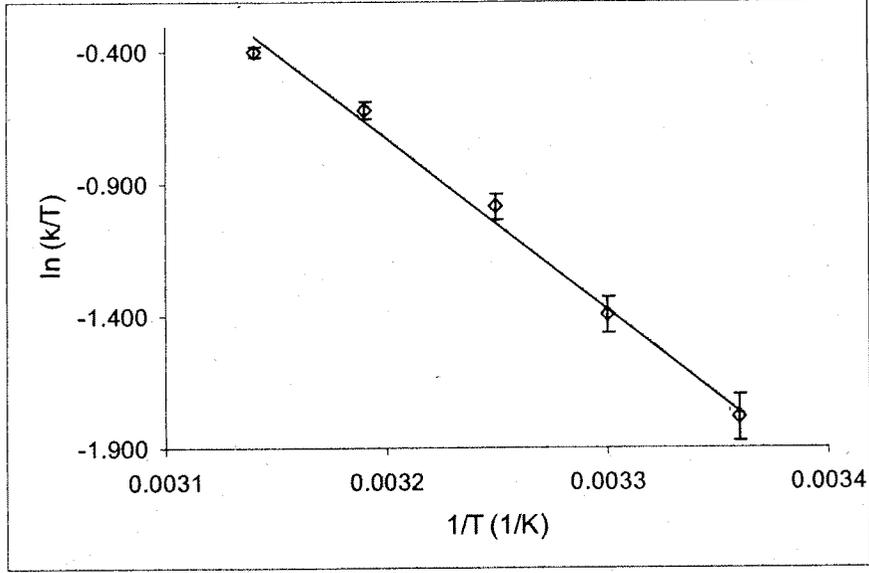


Şekil 20. Farklı civa derişimlerinde elde edilen mol Hg / mol Ni oranlarına karşı hidrojen gazı üretim hızı

Nikel(0) nanokümlerinin sentezi ve tanımlanmasından sonra katalitik etkinliğinin belirlenmesi için sodyum borhidrürün hidrolizi test reaksiyon olarak kullanılmıştır. Katalitik hidroliz tepkimesi farklı katalizör deşimlerinde, farklı substrat deşimlerinde ve farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Arrhenius eğrisi kullanılarak (Şekil 21) aktivasyon bariyeri ( $E_a$   $54 \pm 1$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Eyring eğrisi kullanılarak (Şekil 22) aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ), ve aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) sırasıyla,  $52 \pm 1$  kJ/mol ve  $-155 \pm 3$  J/K.mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu aktivasyon bariyeri sodyum borhidrürün hidrolizi için kullanılan külçe nikel ve diğler heterojen katalizörlere göre daha düşüktür, Tablo 10. Ayrıca, küçük pozitif değere sahip  $\Delta H^\ddagger$  ve büyük negatif değere sahip  $\Delta S^\ddagger$  değerleri nikel(0) nanokümleri ile katalizlenen sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinin birleşmeli mekanizma izlediğini göstermektedir.



Şekil 21. Arrhenius eğrisi ( Farklı sıcaklıklarda elde edilen tepkime hız sabitinin 1/T ye karşı değışimi )



Şekil 22. Eyring Eğrisi ( $\ln(k/T)$  vs  $1/T$ )

Tablo 10. Hidrojenfosfat ile kararlı hale getirilmiş nikel(0) nanoküpleri ile katalizlenen sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinin aktivasyon bariyeri ile diğer heterojen katalizörlerin aktivasyon bariyerlerinin karşılaştırılması

Katalizör	Aktivasyon Bariyeri (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Nikel(0) Nanoküpleri	54.5
Külçe Nikel	71
Külçe Kobalt	75
Pt + LiCoO <sub>2</sub>	97

## Tartışma ve Öneriler

Etilen adsorpsiyonu ve hidrojenasyonu; oluşturulan Ni(111) ve Ni(100) yüzey kesitleri ve Ni<sub>13</sub> nanokümesi yüzeyinde, grubumuz tarafından uygulanan teorik yöntemler ile gerçekleştirilmiştir. Nikel(111) yüzeyinde etilen hidrojenasyonunun muhtemel mekanizmaları incelenmiş ve enerjetik hidrojen ile hidrojenasyonun, aktivasyon bariyerleri göz önünde tutularak olası mekanizma olduğu sonucuna varılmıştır.

Nikelin incelenen sihirli sayı nanokümlerinden ilki olan Ni<sub>13</sub>'ün geometri optimizasyonu ve yüzeyinde etilen hidrojenasyon tepkimesinin sonuçları elde edilmiştir. Yapılan geometri optimizasyon çalışmaları sonunda elde edilen icosahedral yapı literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılmış ayrıca titreşim frekans analizleri, elde etmiş olduğumuz geometrinin gerçekçi olduğunu ispatlamıştır. Ni<sub>13</sub> nanoküme yüzeyindeki etilen hidrojenasyon hesapları, Nikel(111) yüzeyi çalışmaları ışığında gerçekleştirilmiştir. Literatürde Ni<sub>13</sub> nanoküme yüzeyinde etilen hidrojenasyonu ile ilgili deneysel ve teorik başka bir çalışma bulunmamaktadır ve elde edilen sonuçlar ilk defa grubumuz tarafından yayınlanacaktır.

Bu üç yüzey üstünde yapmış olduğumuz adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde ettiğimiz Nikel yüzey koordinasyon sayısı ile relatif adsorpsiyon enerjisi arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur. Ayrıca oluşturulan bağlanma enerjisi grafiğinden elde ettiğimiz 4.57 eV/atom yığın bağlanma enerjisi değeri 4.45 eV/mol deneysel sonucu ile çok iyi uyumaktadır.

Diğer sihirli sayı nanokümesi olan Ni<sub>55</sub>'in geometri optimizasyonu yarı-empirik yöntemler ile yapılmış ve teorik literatürde rapor edilen 2.59A ve 2.45A ortalama bağ uzunlukları ile uyum içinde olan 2.404A ortalama bağ uzunluğu değeri ve yine deneysel literatürde rapor edilen ikosahedral geometrik şekli de hesaplarımızda teorik olarak elde edilmiştir.

Çalışmamızın deneysel bölümünde ise nikel nanokümlerin avantajı, yapılan örnek deney olan sodyum hidrürün hidrolizi tepkimesinin 54.5 kJ/mol olarak tespit edilen aktivasyon bariyeri, sırasıyla 71 kJ/mol, 75 kJ/mol ve 97 kJ/mol aktivasyon bariyerlerine sahip külçe nikel, külçe kobalt ve Pt + LiCoO<sub>2</sub> heterojen katalizörleri ile karşılaştırılması ile gösterilmiştir.

Nikel düz yüzeylerindeki teorik çalışmalarımız bilgisayar sistemlerimizin işlem gücü sınırları sebebiyle 4 ve 5 atomlu kümelerde gerçekleştirilebilmiştir. Yeterince gerçekçi modelleme olanağı sunduğu düşünülse de, kullanılan hesapsal hidrojenlerin kümenin davranışlarını etkilediği de unutulmamalıdır. Grubumuz tarafından yapılması planlanan gelecekteki çalışmalarımızda, yeterli işlem gücünce bilgisayar olanaklarının sağlanması ile, kümenin atom sayısının artırılarak etilen ve hidrojenin yüzey ile etkileşimleri ve davranışları bir kez daha incelenecektir. Ayrıca elde edilecek sonuçların karşılaştırılması ile 4 ve 5 atomlu küçük kümelerin gerçekçiliği de incelenmiş olacaktır.

13 atomlu nikel nanoküme çalışmalarımız, yüzeye adsorplanan etilenin enerjetik hidrojen ile tepkimesi mekanizması izlenerek gerçekleştirilmiştir. Nikel yüzeyine adsorplanmış olan hidrojen atomları ile aynı tepkimenin yüzeyde gerçekleşmesi de olasıdır. Bu mekanizmanın Ni<sub>13</sub> nanoküme yüzeyinde çalışılması planlanmaktadır. Enerjetik hidrojen ile yüzey hidrojenini içeren farklı mekanizmaların, aynı Ni(111) düz yüzeyinde yapıldığı gibi karşılaştırılmaları Ni<sub>13</sub> yüzeyindeki olası tepkime yollarını saptanmasını sağlayacaktır. Ayrıca DFT hesaplarının Ni<sub>55</sub> nanoküme gibi daha fazla Ni atom sayısı ihtiva eden nanokümlerde yapılabilmesi ancak küme bilgisayar sistemleri gibi yeterli işlem gücü ile mümkün olabilecektir.

## Gerçekleştirilen ve Gerçekleştirilmesi Planlanan Bilimsel Etkinlikler

Önal I. and Sayar, A., "Quantum Mechanical Calculations of Ethylene Hydrogenation on Nickel (111) Surface", 19th North America Catalysis Society Meeting, May 17-22, 2005, Philadelphia, PA, USA.

Önal I., Sayar A., Senkan S., "A density functional theory study of ethylene adsorption on Ni(111), Ni(100) and Ni<sub>13</sub> nanocluster surfaces", Second International Congress on Operando Spectroscopy, April 23 – 27, 2006, Toledo, Spain.

Önal I., Sayar A., Senkan S., "A density functional theory study of ethylene adsorption on Ni(111), Ni(100) and Ni<sub>13</sub> nanocluster surfaces", Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, July 23 - 28, 2006, Tokyo, Japan.

Önal I., Sayar A., Özkar S., Senkan S., "A density functional theory study of ethylene adsorption on Ni(111), Ni(100) and Ni<sub>13</sub> nanocluster surfaces", (yayın hazırlığında).

Önal I., Sayar A., Özkar S., Senkan S., "Ethylene Hydrogenation on Ni(111) Surface: A DFT study", (yayın hazırlığında).

Önal I., Sayar A., Uzun A., Özkar S., "A Semi-Empirical PM3 Study of Structure and Energetics of Ni<sub>55</sub> cluster", (yayın hazırlığında).

## Kaynaklar

- Bao, S., Hofmann, Ph., Schindler, K.-M., Fritzsche, V., Bradshaw, A.M., Woodruff, D.P., Casado, C., Asensio, M.C., *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) L93.
- Bao, S., Hofmann, Ph., Schindler, K.-M., Fritzsche, V., Bradshaw, A.M., Woodruff, D.P., Casado, C., Asensio, *Surf.Sci.* 323 (1995) 19.
- Bürgi, T., Trautman, T.R., Gostein, M., Lahr, D.L., Haug, K.L., Ceyer, S.T. *Surf. Sci.* 501 (2002) 49.
- Calleja, M., Rey, C., Alemany, M.M.G., Gallego, L.J., Ordejon, P., Sanchez-Portal, D., Artacho, E. and Soler, J.M., *Phys.Rev.B* 60 (1999) 2020
- Carr, R.G., Sham, T.K., Eberhardt, W.E., *Chem. Phys.Lett.* 113 (1985) 63.
- Ceyer, S.T., *Acc. Chem. Res.* 34, 2001, 737.
- Christmann, K., Schober, O., Ertl, G., Neumann, M., *J. Chem. Phys.* 70 (1974) 4528.
- Cooper, E., Raval, R., *Surf. Sci.* 331 (1995) 94
- Crispin, X., Lazzaroni, R., Geskin, V., Baute, N., Dubois, P., Jerome, R., Bredas, J.L., *J.Am.Chem.Soc.* 121, 176 (1999)
- Daley, S.P., Utz, A.L., Trautman, T.R, Ceyer, S.T., *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6001.
- Demuth, J.E., Ibach, H., *Surf. Sci.* 78 (1978) 238.
- Egawa, C., Oki, S., Kaneko, M., Minami, N., Suzuki, I., *Surf.Sci.*, 427-428 (1999) 268.
- Finke R.G.; Özkar S., *Coordination Chem. Rev.*, 2004, 248, 135-146
- Glines, A.M., Anton, A.B., *Surf. Sci.* 286 (1993) 122.
- Grigoryan, V. G., Springborg, M., *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 219
- Haug, K.L., Bürgi, T., Gostein, M., Trautman, T.R., Ceyer, S.T., *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11480.
- Horiuti, J., Polanyi, M., *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 1164.
- Horn, K., Bradshaw, A. M., Jacobi, K., *J. Vac. Sci. Technol. Vol.15 No. 2* (1978) 575.
- Ibach, H., Lehwald, S., *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 625.
- Ito, T., Umezawa, K., Nakanishi, S., *Appl. Surf. Sci.* 147 (1999) 146
- Northby, J. A., *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6166

- Koh, H.P., Hughes, R., *J. Catal.* 33 (1974) 7.
- Kresse, G., Hafner, J., *Surf. Sci.* 459 (2000) 287.
- Lathiotakis, N.N., Andriotis, A.N., Menon, M., Cannolly, J., *J. Chem. Phys.* 104,992 (1996)
- Lehwald, S., Ibach, H., *Surf.Sci* 89 (1979) 425.
- Luo, C., *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 10 (2002) 13
- Stave, M.S. and DePristo, A.E., *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 3386
- Montejano-Carrizales, J.M., Iñiguez, M.P., Alonso, J.A., and Lopez, M.J., *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5961
- Nayak, S.J., Khanna, S.N., Rao, B.K. and Jena, P., *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 1072
- Neurock, M., van Santen, R.A., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11127.
- Nishijima, M., Yoshinobu, Y., Sekitani, T., Onchi, M., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 5114.
- Parks, E.K., Winter, B.J., Klots T.D., SJ. Riley, *J. Chem. Phys.* 94, 1882 (1991)
- Pellarin, M., Baguengard, B., Vialle, J. L., Lerme J., Broyer, M., Miller, J., Perez, A., *Chem. Phys. Lett.* 217, 349 (1994)
- Raghavan, K., Stave, M.S. and DePristo, A.E., *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 1904
- Reuse, F.A. and Khanna, S.N., *Chem. Phys. Lett.* 234 (1995) 77
- Schmid, G. *Chem. Rev.* 92, (1991) 1709; *Endeavour, New Series* 14 (1990) 172
- Sellers, H., Gislason, J., *Surf. Sci.* 429 (1999) 147.
- Vattuone, L., Yeo, Y.Y., Kose, R., King, D.A., *Surf.Sci.* 447, 1 (2000)
- (a) Voter, A.F. and Chen, S.P. in *Characterization of Defects in Materials*, edited by Siegel, R.W., Weertman, J.R., and Sinclair R., MRS Symposia Proceedings No. 82 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987), 175.
- (b) Voter, A. F. and Chen, S. P., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 82 (1987) 175
- Watson, G.W., Wells, R.P.K., Willock, D.J., Hutchings, G.J. *Chem. Commun.* (2000) 705
- Wyckoff, R.W.G., *Crystal Structures*, 2. basim, Interscience, 1963.
- Yang, H., Whitten, J.L., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5039.
- Zaera, F., Fischer, D.A., Carr, R.G, Gland, J.L., *J. Chem Phys.* 89 (1988) 5335.

Zaera, F., Hall, R.B., J.Phys.Chem. 91 (1987) 4318; Surf.Sci. 180 (1987) 1.

Zaera, F., J.Catal. 121 (1990) 318.

Zhu, X. Y., White, J. M., Surf. Sci. 214 (1989) 240.

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

<b>Proje Kodu:</b> 103T147
<b>Proje Başlığı:</b> Nikel Nanokümelerinin İleri Teknoloji Hidrojenasyon Katalizörü Olarak Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi
<b>Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:</b> Yürütücü: PROF. DR. IŞIK ÖNAL Yardımcı Araştırmacı: ASLI SAYAR Yardımcı Araştırmacı: EVREN TÜRKMENOĞLU
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ 06531 ANKARA
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> Başlama Tarihi: 01/Nisan/2004 Bitiş Tarihi: 01/Nisan/2006
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Projenin amacı nikel nanokümleri kullanarak daha aktif, uzun ömürlü, seçiciliği yüksek hidrojenasyon katalizörleri geliştirmektir. Nikel kristal yapı biriminden 111 ve 100 yüzeyleri seçilmiş, bu yüzeylere etilen adsorpsiyonu ve 111 yüzeyi üzerinde etilen hidrojenasyon tepkimesi incelenmiştir. 13 ve 55 atom içeren nikel nanokümelerinin geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. 13 atomlu küme üstünde etilen adsorpsiyonu ve hidrojenasyon tepkimesi çalışılmış ve sonuçlar yüzeylerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca nikel nanokümler deneysel olarak elde edilmiş, tanımlanması ve katalitik etkinliğinin ölçülmesi ve kıyaslanması çalışmaları yapılmıştır.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Nikel, Etilen, Adsorpsiyon, Hidrojenasyon, Nanoküme, Ni <sub>13</sub> , Ni <sub>55</sub> , İcosahedral, DFT
<b>Projeden Kaynaklanan Yayınlar:</b> Önal, I., and Sayar, A., "Quantum Mechanical Calculations of Ethylene Hydrogenation on Nickel (111) Surface", 19th North America Catalysis Society Meeting, May 17-22, 2005, Philadelphia, PA, USA. Önal I., Sayar A., Senkan S., "A density functional theory study of ethylene adsorption on Ni(111), Ni(100) and Ni13 nanocluster surfaces", Second International Congress on Operando Spectroscopy, April 23 – 27, 2006, Toledo, Spain. Önal I., Sayar A., Senkan S., "A density functional theory study of ethylene adsorption on Ni(111), Ni(100) and Ni13 nanocluster surfaces", Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, July 23 - 28, 2006, Tokyo, Japan. Önal I., Sayar A., Özkar S., Senkan S., "A density functional theory study of ethylene adsorption on Ni(111), Ni(100) and Ni13 nanocluster surfaces", (yayın hazırlığında). Önal I., Sayar A., Özkar S., Senkan S., "Ethylene Hydrogenation on Ni(111) Surface: A DFT study", (yayın hazırlığında). Önal I., Sayar A., Uzun A., Özkar S., "A Semi-Empirical PM3 Study of Structure and Energetics of Ni55 cluster", (yayın hazırlığında).
<b>Bilim Dalı:</b> Temel Bilimler
<b>Doçentlik B. Dalı Kodu:</b>