

I. ÖNSÖZ

2009 Mart ayında başlayan, üç yıldır sürdürdüğümüz 108T706 kodlu ve "Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan temel prensip hesabı ile Pt/BaO/Al₂O₃ NO_x indirgeme/depolama katalizörünün işleme mekanizmasının incelenmesi ve verimliliştirilmesi" başlıklı projemizde günümüz teknolojisinin en önemli sorunlarından olan yanma sonrası ortaya çıkan zehirli NO ve NO₂ (NO_x) gazlarının zararsız gazlara dönüştürülmesi problemi ele alınmıştır. 1990'lı yılların başında Toyota tarafından geliştirilen NO_x depolama/indirgeme sistemleri (NSR) içten yanmalı motorlarda ortaya çıkan NO_x gazlarının bir dizi reaksiyondan geçirilerek N₂ ve O₂'ye dönüşmesini sağlayan katalizörlerdir. Bu katalizörlerin çalışmasını verimli kılmak için çok geniş olan parametre uzayının daraltılması gerekmektedir. Bu noktada deneysel literatürün sağlam bir teorik modelleme desteğine ihtiyacı vardır. Türkiye'de bilgimiz dahilinde daha önce teorik olarak hiç çalışılmamış bu konuya projemizle yaptığımız katkılar bir ilk olmuştur. Projemizde yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi kullanılarak bir çok problem ele alınmış ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlarımız raporun ilerleyen bölümlerinde sunulmaktadır.

Projemizde üç sene boyunca değişik zamanlarda toplam 6 bursiyer öğrencimize burs verilmiştir. Üç adet yüksek lisans tezi ve bir adet Web of Science indekslerince taranan uluslararası dergide yer alan (4.5 civarı etki faktörü) makale yayınlanmıştır. Sonuçlarımız Boğaziçi, Özyeğin, TOBB üniversitelerinde davetli olduğumuz seminerlerde ve en yakın zamanda da 4. Ulusal Kataliz Kongresi'nde sunulmuştur. Bu yıl içerisinde en az 3 yayının daha bitirilmesi beklenmektedir. Ekibimiz oldukça başarılı geçen projemizin devamını ilerleyen dönemlerde getirmeği amaçlamaktadır.

İÇİNDEKİLER

I. Önsöz	1
Tablo Listesi	3
Şekil Listesi	3
II.Özet	5
III.Abstract	6
IV.Giriş	8
V. Yöntem	10
VI. Bulgular	14
A. Alttaş maddenin etkisi	15
1. TiO_2 'in çok katmanlı BaO ince filmleriyle etkileşmesi	15
2. TiO_2 'in tek katmanlı Pt ile etkileşmesi	19
B. Al_2O_3 alttaş malzemesi üzerinde bimetallik tek ve çift atomlu gruplar	20
C. Alkali metal katkılanmış BaO(100) yüzeyine NO_2 ve SO_2 bağlanması	24
VII.Tartışma ve sonuç	25
A. TiO_2 alttaş malzemesi ile ilgili sonuçlar	26
B. Pt ve Rh ile katkılandırılmış $\gamma-Al_2O_3(100)$ yüzeyi ile ilgili sonuçlar	27
C. Alkali katkı atomları ile ilgili sonuçlar	28
D. Proje çıktıları ve gelecekte öngörülen çalışmalar	29
Kaynakça	30

LIST OF TABLES

I	Temiz BaO(100) yüzeyine NO ₂ , SO ₂ ve SO ₃ moleküllerinin bağlanma enerjileri. $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ve 2×2 geometrilerine sırasıyla $\theta = 1/4$ and $\theta = 1/8$ adı verilmiştir. Bütün enerjileri eV cinsindedir.	19
II	Tek, çift ve üçlü katmanlarda NO ₂ , SO ₂ and SO ₃ bağlanma enerjileri. Karşılaştırma için temiz BaO(100) yüzeyine bağlanma enerjileri de verilmiştir. Bütün bağlanma enerjileri eV cinsindedir.	19
III	Pt ve Rh tek atomlarının yüzeye bağlanma enerjileri.	23
IV	İkinci atomun ilk atoma bağlanma enerjisi.	23
V	NO ₂ 'nin tek atomlu metallere bağlanma enerjisi.	24
VI	NO ₂ 'nin çift atomlu metallere bağlanma enerjisi.	24
VII	NO ₂ ve SO ₂ 'nin karşılaştırmalı bağlanma enerjisi.	24
VIII	Tek alkali metal atomuna NO ₂ ve SO ₂ bağlanma enerjisi.	25
IX	Çift alkali metal atomuna NO ₂ ve SO ₂ bağlanma enerjisi.	25
X	Bir, iki ve üç katmanlı BaO tabakalarının TiO ₂ üzerine adhezyon enerjileri	26

LIST OF FIGURES

1	NSR sistemlerinin bileşenleri ve işleyiş prensibi	9
2	Bir DFT hesabının çizelgesi	13
3	Yüzey modellemesinde levha geometrisi.	15
4	TiO ₂ üzerinde büyümüş $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ve 2×2 periyodikliğine sahip BaO katmanı. NO ₂ molekülü ile beraber gösterilmektedir.	16
5	Anataz (001) yüzeyi üzerinde büyütülmüş tek (tip 1 ve tip2), çift ve üç katmanlı BaO(100) yapılarının geometrileri ve band yapıları.	17
6	Anataz üzerinde büyütülmüş bir, iki ve üç katmanlı BaO üzerine NO ₂ bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri.	18
7	Anataz üzerinde büyütülmüş bir, iki ve üç katmanlı BaO üzerine SO ₂ ve SO ₃ bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri.	19
8	Anataz(001) yüzeyinde büyütülmüş Pt(100) yüzeyinin geometrik optimizasyon sonucundaki görüntüsü. Yandan (a) ve üstten(b).	20
9	NO molekülünün Pt tek katmanına bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri.	21
10	NO ₂ molekülünün Pt tek katmanına bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri.	21
11	γ -Al ₂ O ₃ yüzeyi. Al atomları sayı ile O atomları ise harflerle temsil edilmiştir.	21

- 12 γ -Al₂O₃ yüzeyindeki çeşitli noktalara bağlanmış Pt atomu. Üstteki üç figürde Pt yüzey seviyesinde, kraterlerin iç bölgelerine tutunmuştur. Alt-taki iki resimde ise iki yüzey O atomuna tutunmuştur. 22
- 13 Rh-Pt topağının yüzeye bağlanmasına iki örnek. 22
- 14 NO₂ ve SO₂ moleküllerinin tek ve çift metal atomlarına bağlanma geometrisi. Solda O,O' nitrito, ortada μ -N,O' nitrito ve sağda Nitro. 23
- 15 NO₂ ve SO₂ moleküllerinin tek alkali atomu ile katkılandırılmış BaO(100) yüzeyine bağlanma geometrileri. 25
- 16 NO₂ molekülünün yüzeyden kalkıp ayrıldığı durumlara bir örnek. Sistemin üstten (a) ve yandan görünüşü (b). 28

II. ÖZET

İçten yanmalı motorlar günümüz çevre dostu yakıt sistemleri içerisinde giderek önem kazanmaktadır. İçten yanmalı motorlarda atık olarak ortaya çıkan ve NO_x adıyla anılan azot oksitlerini (NO ve NO₂) egzost gazlarından eleme işlemi teknolojik açıdan önem kazanmıştır. Günümüz teknolojisinin NO_x gazı salımını azaltmak için sunduğu çözüm olan üçlü katalitik çeviriciler yeterli olmamaktadırlar. Katalitik çeviricilere alternatif olarak 1990'larda Toyota tarafından geliştirilmiş olan NO_x indirgeme-depolama sistemlerine (NSR) ilgi giderek artmaktadır. Bu yüzden özellikle 2000'lerin başından itibaren bu sistemlerin verimlerini artırabilmek için çok sayıda deneysel çalışma yapılmıştır.

Bu sistemler Pt veya Rh gibi bir geçiş elementi ve BaO gibi bir alkalin oksitin Al₂O₃ veya SiO₂ gibi bir destek materyali üzerinde hazırlanmasıyla elde edilirler. Genel hatlarıyla tepkimenin üç basamaklı bir döngü şeklinde gerçekleştiği düşünülmektedir : Geçiş elementi bol oksijenli ortamda NO'yu oksitleyerek NO₂'ye çevirir. NO₂ alkalin oksit üzerinde nitratlar oluşturularak depolanır. Sonraki O₂'siz safhada ise depolanan NO_x , N₂ ve O₂ gazına dönüştürülerek tepkime tamamlanır. Söz konusu olan kataliz sistemlerinin verimini artırmak için öncelikle çalışma mekanizmasının atomik seviyede anlaşılması gerekmektedir. Bugüne kadarki çalışmalar genellikle daha çok deneme-yanılma yöntemine dayanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalara bu anlamda destek verecek ve sistematik anlayış getirecek teorik çalışmaların sayısı azdır.

Projemiz günümüz teorik fizik ve kimyasının en güvenilir yöntemlerinden olan yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi (density functional theory) kullanılarak teorik literatürdeki bu açığın kapatılmasına önemli katkıda bulunmuştur. Bu projede çok geniş bir yelpazede pek çok konu çalışılmış olmasına rağmen, en önemli sonuçlar TiO₂'nin alttaş malzeme olarak performansı, Pt/Rh bileşenlerinin sülfür zehirlenmesine etkisi ve son olarak da alkali metallerinin geleneksel bir depolama malzemesi olan BaO ile etkileşmesi konularında elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler : NO_x indirgeme-depolama, yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi, yüzey katalizi, TiO₂, BaO, alkali katkı, içten yanmalı motor, NSR

III. ABSTRACT

Lean-burn engines have recently attracted considerable attention as a part of the increased interest in environment-friendly fuels. Lean-burn engines, while dramatically decreasing the release of pollutants such as CO_2 , fall rather short of satisfying the recent strict limits on the emission of nitrogen oxides (NO and NO_2 , collectively referred to as NO_x) brought by legal regulations put forward by the United States government and the European Union. NO_x levels thus remain a concern since they are linked to increasing ozone layers in the lower atmosphere. As a result, development of an efficient technology for the elimination of these harmful combustion products from exhaust gases has been a recent focal point. The state-of-the-art solution to the problem of pollutant reduction in engines, the three-way catalytic converter, proves inefficient in the conversion of NO_x into N_2 and O_2 since it is not designed to operate under oxygen-rich conditions, which are economically more efficient.

As an alternative to catalytic converters, Toyota developed a new system in the early 1990's based on the storage and subsequent reduction of NO_x with the aid of a catalyst system. Since then interest in these systems, commonly known as NO_x storage/reduction systems have increased steadily and they are now regarded as a viable new technology for future applications. Several experimental studies have been conducted, with remarkable acceleration since the beginning of this decade to improve the efficiency of these catalytic systems.

NO_x storage/reduction systems are frequently prepared by placing a transition metal element such Pt or Rh alongside an alkaline earth oxide such as BaO on a support material like Al_2O_3 or SiO_2 . The storage and reduction cycle may roughly be summarized in three steps : The transition metal catalyses the conversion of NO into NO_2 in an oxygen-rich environment. The NO_2 is then stored in the form of nitrates on the alkaline earth oxide. In the final step, the stored NO_x is converted to N_2 and O_2 under fuel-rich conditions and upon the regeneration of the catalyst the cycle restarts. Most of the available literature deals with the first two steps and the present work covers the same portion.

A fundamental step towards increasing the efficiency of NO_x storage/reduction systems and bring them up to desired standards is a good understanding of the complicated reaction mechanism that takes place during the oxidation and storage processes at an atomic level. Each of these two stages involves numerous parameters which have been proven to affect the efficiency of the system. Some examples to such system parameters are size and physical proximity of the alkaline earth oxide and the transition metal clusters, effect of the support material and presence of species such as H_2O and CO which coadsorb with NO_x molecules. Because of the large number of such parameters experimental studies

alone are not sufficient to provide the chemical and physical insight needed. So far, most of these studies have been conducted employing a systematic trial-and-error approach. There is no doubt, then, about the necessity for an *ab-initio* theoretical investigation at the atomistic level and unified theoretical understanding and rationalization of the relative importance and interplay of the various parameters.

The current work has addresses many of these crucial yet inextricably linked parameters. However, the most important results of the present work can be classified broadly in three parts : the potentiality and performance assessment of TiO_2 as a support material, the performance of Rh/Pt clusters as the redox component and the improvement of the sulfur resistance of BaO when doped with alkali promoters. All the other various issued touched upon are currently close to completion and publication.

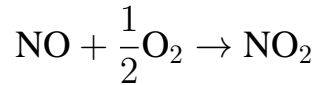
Keywords : NO_x storage-reduction, density functional theory, surface catalysis, TiO_2 , BaO, alkali promoter, NSR

IV. GİRİŞ

Yakıt ekonomisi açısından elverişli olan dizel motorlarından yanma sonucunda ortaya çıkan NO ve NO₂ (NO_x) gazlarının N₂ ve O₂'ye dönüştürülmesi için Toyota tarafından 1990'lı yılların başında geliştirilen katalizörlere *NO_x indirgeme/depolama katalizörleri*(NSR) adı verilmiştir [1]. Genel olarak NSR sistemlerinin üç bileşeni vardır. Bu bileşenler ve görevleri şöyle özetlenebilir [2–4]:

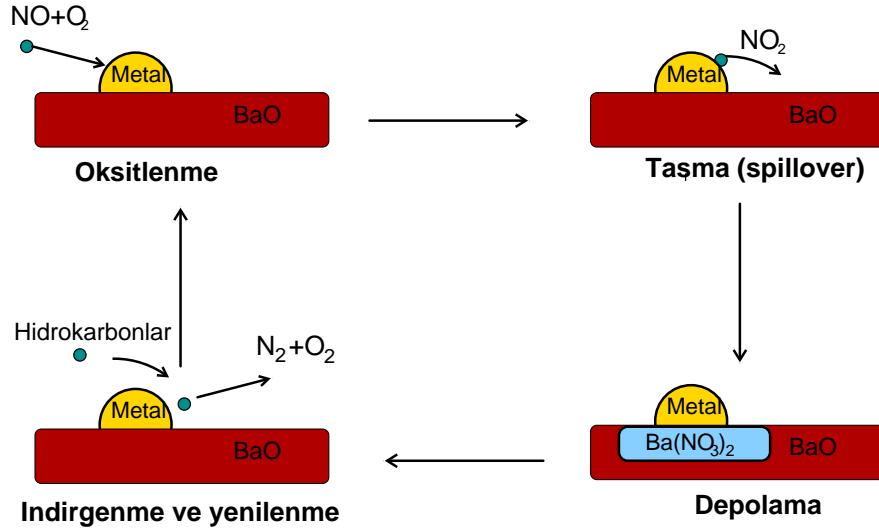
1. **Geçiş metali (Pt veya Rh)** : Redoks bileşenidir. NO_x indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarını katalizler.
2. **Alkalin-oksit parçacıkları (BaO, MgO, vb.)** : Depolama bileşenidir. Nitratlanma yoluyla NO_x depolar.
3. **Açık yüzeyli bir oksit (Al₂O₃, SiO₂ vb.)** : Alttaş maddedir. Reaksiyonlara sınırlı ölçüde katılır. Görevi sistemi desteklemek ve taşımaktır.

Katalizörlerde tepkime iki temel basamak altında toplanmış, birkaç periodik alt basamakta gerçekleşir. Sistemde yanma sonucu ortaya çıkan NO ve NO₂ katalizöre gelir. İlk süreçte ortama yüksek miktarda O₂ verilir. Bu süreçte yanma sonucunda açığa çıkan NO gazı geçiş metalinin katalizlemesi sonucunda oksitlenerek



reaksiyonuyla NO₂'ye dönüşür. Bunun sebebi, bir sonraki basamakta NO₂'nin NO'ya göre çok daha kolay bir şekilde depolanmasıdır. Bu reaksiyon sonucunda ortaya çıkan NO₂, destek materyali üzerindeki alkalin-oksit parçalarının (depolama bileşeni) üzerinde nitratlar oluşturur ve böylece depolanma gerçekleşmiş olur. Bol oksijen eşliğinde gerçekleşen bu ilk süreç yaklaşık 60-90 saniye sürer. Bu uzun oksijenli süreci 3-5 saniyelik kısa bir hidrokarbonlu süreç takip eder. NSR sisteminin yapısına uygun bir hidrokarbon sisteme gönderilir ve katalizörün rejenerasyonunu sağlar. Süreç sonunda depolanmış olan NO_x, N₂ ve O₂ gazına indirgenir. Böylece katalizör temizlenerek bir sonraki döngü için hazır hale gelir. Bu döngünün resimli temsili Şekil 1'de görülmektedir.

Yukarıda kısaca tarif edilen depolama/indirgeme katalizör sistemi ilk bakışta basit görünse de işleyiş prensiplerinin ayrıntıları hakkında elde edilmiş olan bilgi azdır. Bunun sebebi sistemin verimliliğini etkileyen parametrelerin sayısının çokluğu ve birbirleriyle ilişkilerinin karmaşık olmasıdır. Bu parametrelerin incelenmesi şimdiye kadar sistematik bir yöntem yerine daha çok deneme-yanılmaya dayandırılmıştır. Yukarıda değinilen basamakların her biriyle ilgili pek çok deneysel [5–10] ve teorik [11–15] çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar hem model hem de gerçeğe yakın sistemleri ele almak yoluyla sistemin



Şekil 1. NSR sistemlerinin bileşenleri ve işleyiş prensibi

çalışmasını etkileyen parametreleri kontrollü olarak tek başına ve birlikte incelemiştir. Verimi etkileyen noktalar arasında aşağıdakiler sayılabilir :

- Depolama bileşeninin geometrisi (nanoparçacık, ince film, yığın durumu vb).
- Redoks bileşeninin geometrisi (tek atom, nanoparçacık vb.).
- Redoks ve depolama bileşenlerinin birbirlerine göre konumları ve aralarındaki uzaklık.
- Redoks ve depolama bileşenlerinin arayüzlerinin yapısı ve arayüzdeki aktif noktaların tanımlanması.
- Ortam sıcaklığı.
- Alttaş malzemelerin, depolama ve redoks bileşenlerinin kimyasal ve fizisel özellikleri ve alaşımların performansı.
- Sülfür deaktivasyonu.
- Katkı maddelerinin (örneğin alkali atomlarının) etkisi.
- Ortamda bulunan su, CO_2 ve benzeri maddelerin koadsorpsiyonun tepkimelere pozitif ya da negatif etkisi.

Yukarıda sadece bir kısmı sıralanan çok sayıda sistem parametresinin verime etkisinin derinlemesine anlaşılabilmesi için deneysel çalışmalar, her ne kadar ön safta yer alsada, tek başlarına yeterli olmamaktadırlar. Detaylı bir bilgi dağarcığı oluşturmak için atomik

düze inmek ve sistemin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini incelemek gerekmektedir. Projemizde bu karmaşık probleme teorik açıdan ışık tutabilmek için birçok parametreye değinilmiştir. Bunlardan özellikle öne çıkmıştır : alttaş malzeme, alkali metallerin etkileri ve metal alaşımlarının redoks bileşeni olarak performansı.

Çalışmalarımızda sıklıkla tekrarlanan bir tema sülfür zehirlenmesidir. NSR sistemlerinin verimini düşüren en önemli sebeplerden biri de sülfür zehirlenmesidir [16–18]. Yakıt içerisinde bulunan süfürlü SO₂ ve SO₃ bileşenleri, yüksek aktivitelerinden dolayı sayesinde NO_x türlerinin yüzeyde tutunabileceği noktalara çok yüksek bağlanma enerjisiyle bağlanarak bu noktaları kilitlerler. Bunun sonucu olarak kataliz döngüsü durur. Sistemin tekrar rejenerasyonunu sağlamak için periodik olarak yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekmektedir ki bu da sistemin geri kalanı için bir deaktivasyon riski oluşturmaktadır. Projemiz sırasında bu probleme geçerli bir çözüm oluşturacak yeni sistemler önerilmiştir.

Raporumuzun yöntem bölümünde kullandığımız teorik yöntem olan yük yoğunluğu fonksiyonelinden(DFT) kısaca bahsedilecektir. Hesaplarımızın bulguları ve sonuçlarının tartışıldığı bölümü takiben projemizin çıktılarında ve bundan sonra izlenecek yoldan bahsedilecektir.

V. YÖNTEM

Geleceğin teknolojilerinin atom, molekül ve nanoparçacık boyutlarında, malzemenin özelliklerinin ve yapısının kontrol edilmesi, nano-yapıların organize edilmesi, aygıtlara dönüştürülmesi, malzemenin ve yüzeylerin tasarlanması-işlenmesi üzerine inşa edileceği öngörülmektedir. Fakat bu yeni özelliklerin önceden bilinmemesi bu alandaki ilerlemeleri kısıtlamaktadır. Bu tür malzemeler laboratuvar ortamında gerçekleştirilmeden önce onların kararlılıkları; mekanik, elektronik, optik ve manyetik özellikleri önce paralel çalışan süper bilgisayarlarda yüksek performans nümerik modellemeler yardımı ile hesaplanmaktadır. Günümüzde kuantum mekaniğinin yüksek hassasiyeti ve nümerik algoritmaların etkinliği sayesinde araştırılan fiziksel özellikler çok güvenilir ve yüksek bir hassasiyetle hesaplanabilmektedir. Teorik çalışmaların alternatifsiz, bir numaralı metodu ise şüphesiz yük yoğunluğu teorisidir. Malzeme fiziği ve kimyası alanında dünya çapında yüzlerce grup tarafından kullanılan DFT, ISI Web of Science indeksine göre sadece 2011 yılında 9600'den fazla bilimsel yayına konu olmuştur. Projemizde de DFT kullanımı konusunda yetkin ve deneyli ekibimiz bu metodu başarıyla probleme uygulamışlardır.

DFT hesaplarının başlangıç noktası çok-parçacıklı elektronik Hamiltonyendir :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1)$$

Denklem 1’de N_e toplam elektron sayısını, N_n toplam çekirdek sayısını, Z_I çekirdeklerin atomik numaralarını, \vec{r}_i ve \vec{R}_I ise sırasıyla atom ve çekirdeklerin koordinatlarını temsil etmektedir. Denklem 1’de elektronların çekirdeklerden en az 1000 kat daha hafif olmasından yararlanılarak, çekirdeklerin kinetik enerjileri ihmal edilmiştir. *Born-Oppenheimer yaklaşımı* adıyla bilinen bu metod sayesinde elektronik ve nükleer serbestlik derecelerinin birbirinden ayrılmasıyla problem basitleşir [19].

Yukarıdaki Hamiltonyen’e ait Schrödinger denkleminin analitik olarak çözülmesi yoluyla sistemin dalga fonksiyonlarının bulunması en küçük sistemler için bile mümkün olmadığından dolayı 1964’te Hohenberg ve Kohn [20] tarafından geliştirilen DFT metodu bakış açısını tamamen değiştirip sistemin herhangi bir \vec{r} noktasındaki elektron yoğunluğu üzerine odaklanmıştır. Dalga fonksiyonu $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ olan bir çok parçacıklı sistemin yük yoğunluğu şu şekilde tanımlanır :

$$n(\vec{r}) = N_e \int |\Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e} \quad (2)$$

DFT metodunun temel fikri toplam enerjii $n(\vec{r})$ cinsinden yazıp, yük yoğunluğuna göre fonksiyonel türevinin minimum olduğu noktayı hesaplayarak taban durumu yük yoğunluğunu bulmaktır. Taban durumundaki $n(\vec{r})$ bulunduktan sonra taban durumu enerjisi de kolaylıkla bulunabilir. Hohenberg ve Kohn öncü makalelerinde enerjinin bu şekilde yazılabileceğini ve minimumun gerçekten de taban yoğunluğuna denk geleceğini formel olarak ispat etmişlerdir [20]. Ancak bu önemli buluşun pratik olarak hayata geçirilebilmesi için Kohn ve Sham’ın 1965 tarihli makalesini beklemek gerekmiştir [21]. Enerjinin yük yoğunluğu cinsinden yazılmasındaki temel problem kinetik enerjinin dalga fonksiyonuna direkt olarak etki etmesi gereken ikinci derece bir türev içermesidir. Kohn ve Sham’ın önerisi ise $n(\vec{r})$ ’nin önceden belirlenmemiş tek parçacıklı orbitaller şeklinde yazılması olmuştur. Matematiksel deyişle yük yoğunluğunun

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_e} \phi_i(\vec{r}). \quad (3)$$

şeklinde yazılması öngörülmüştür. Herhangi bir noktasında teklik (singularity) içermeyen yoğunluklar için orbitallerden oluşan yardımcı bir sistemin her zaman bulunabileceği Harriman tarafından ispat edilmiştir [22]. Bu yardımcı sistem gerçek sistemle ilişkisiz ve tamamen matematiksel bir gereçten ibaret olmasına rağmen hesabı kıyaslanamayacak kadar kolaylaştırır.

Denklem 3’teki tanım kinetik enerji problemini ortadan kaldırmış ve enerjinin aşağıdaki gibi yazılmasını mümkün kılmıştır :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_n^{N_e} \int d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (4)$$

Denklem 4'te ilk terim Denklem 3'teki orbitallerin toplam kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-çekirdek etkileşme enerjisini, üçüncü terim $n(\vec{r})$ yük yoğunluğuna sahip klasik bir elektron dağılımının kendisiyle etkileşme enerjisini temsil eder. Üçüncü terim aynı zamanda *Hartree enerjisi* adıyla da bilinir. Son terim olan ve *değiş-tokuş/korelasyon potansiyeli* adıyla bilinen E_{xc} ise gerçek sistemin toplam enerjisinin ilk üç terimin toplamından farkı. Bu farkın iki kaynağı vardır : orbitallerin toplam kinetik enerjilerinin gerçek dalga fonksiyonu ile hesaplanmış enerjisinden farkı ve gerçek elektron-elektron etkileşme enerjisinin klasik Hartree teriminden farkıdır. Bu noktada E_{xc} terimine bir yaklaşım yapmadan yoğunluk cinsinden yazmak mümkün değildir. DFT teorisinin ilk günlerinden beri bu terime onlarca yaklaşım geliştirilmiş, hangisinin eldeki probleme daha uygun olacağı tecrübe ile öğrenilen bir bilgi haline gelmiştir. Literatürde en çok kullanılan üç değiş-tokuş/korelasyon potansiyeli LDA [20] (local density approximation), GGA (generalized gradient approximation) [23] ve BLYP hibrid [24] potansiyelleridir. Çalışmamızda kristal yüzeyi gibi keskin arayüzeyler içeren sistemler için daha uygun olan GGA kullanılmıştır.

Denklem 4'te verilen enerji fonksiyonunun yoğunluğa göre en düşük değerinin bulunması sonucunda aşağıdaki denklem sistemi elde edilir :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[V_{ext}(\vec{r}) + \underbrace{\int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{V_H} + \underbrace{\epsilon_{xc}[n] + n(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}}_{V_{xc}} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

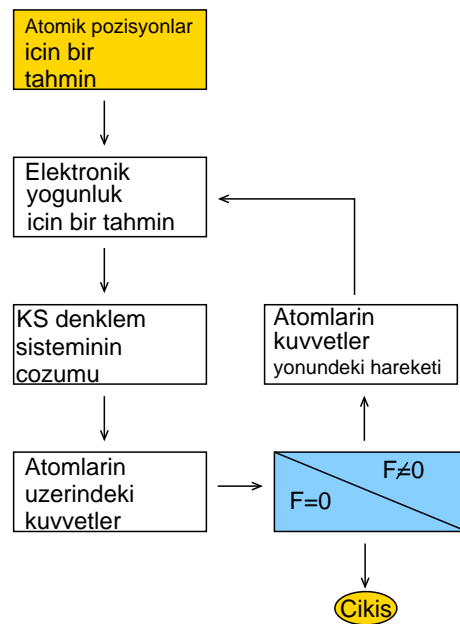
Denklem 5'te ve formel olarak Schrödinger denklemini andıran sistem çözülüp orbitaller bulunduğu takdirde elimizdeki sistemin taban durumundaki yoğunluk ve toplam enerji bulunmuş olacaktır. Bu denklem sistemiyle N_e parçacıklı bir sistemi temsil eden tek bir denklem (Schrödinger denklemi), yerel olmayan bir potansiyelle birbiriyle etkileşen birer parçacık için yazılmış N_e tane denkleme dönüşmüştür. Bu gelişme her ne kadar fizik, kimya ve malzeme biliminde çığır açacak kadar önemli olsa da bu denklem sisteminin etkin çözümü için halen çok kuvvetli bilgisayarlar gerekmektedir.

DFT metodu yukarıda özetlendiği şekliyle ancak sistemdeki atomların verilen bir dağılımı için (yani verilen bir R_I kümesi için) elektronik taban seviyesinin enerjisini bulur. Ancak sistemin en kararlı durumunun bulunması için elektronik taban durumunun saptanması yeterli değildir. Atom çekirdeklerinin de denge konumundaki pozisyonlarının

bulunması gerekmektedir. Bu bilgi bize projemizin sunduğu en önemli sonuçlardan olan molekül bağlanma geometrilerini sağlayacaktır. Bunun için elektronik taban durumu bulunduktan sonra Hellman-Feynman teoremi kullanılarak çekirdeklerin üzerindeki kuvvetler hesaplanmalıdır [25]. Hellman-Feynman teoremine göre atomlar üzerindeki kuvvetler aşağıdaki formülle hesaplanabilir :

$$\vec{F}_I = -\langle \Psi | \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \hat{H} | \Psi \rangle \quad (6)$$

Atomlar kuvvetler yönünde uygun bir miktar hareket ettirildikten sonra yeni elektronik taban durumu bulunur. Kuvvetler tekrar hesaplanır ve bu iki basamaklı iteratif süreç atomlar üzerindeki kuvvetler belli bir eşikten küçük olduğu zaman sonlandırılır. Geometrik optimizasyon şeklinde adlandırılan bu süreç sonucunda sistemin yapısal (atomların uzayda dizilişleri), elektronik (elektron yoğunluğunun ve Kohn-Sham orbitallerinin durumları) ve manyetik (sistemdeki elektronların spin durumları) özellikleri elde edilir ve yorumlanır. Rutin bir DFT işleminin çizelgesi Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Bir DFT hesabının çizelgesi

Bu haliyle DFT metodu taban durumları için uygundur. Sistemin daha yüksek enerjili durumları temel DFT ile bulunamaz ve çok-parçacık fiziği tabanlı düzeltmeler gerektirir [26]. Bu yüzden bir DFT hesabından ne beklenmesi gerektiği iyi bilinmelidir. Metodun en büyük başarısı toplam enerji farkları şeklinde ifade edilebilen büyüklüklüklüdür. Proje çalışmamızda da en çok kullanılan iki büyüklük moleküllerin yüzeye bağlanması ve ince filmlerin alttaş malzemeye tutunma enerjisidir ve her ikisi de enerji farkları cinsinden

kolaylıkla ifade edilebilir. Bir molekülün bir yüzeye bağlanma enerjisi

$$E_b = E_{\text{yüzey+molekül}} - E_{\text{yüzey}} - E_{\text{molekül}} \quad (7)$$

formülü ile, ince filmin alttaş malzemeye tutunma enerjisi, ya da diğer adıyla adhezyon enerjisi (aslında birim alana düşen enerji) ise

$$E_b = \frac{E_{\text{yüzey+film}} - E_{\text{yüzey}} - E_{\text{film}}}{A} \quad (8)$$

formülü ile hesaplanabilir. Denklem 8'deki A yüzeyin alanıdır. Bağlanma enerjileri eV, adhezyon enerjileri ise J/m^2 cinsinden verilmektedir.

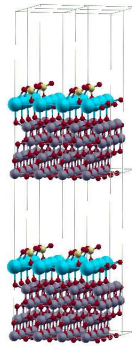
Denklem 5'deki denklem sisteminin çözülebilmesi için birçok teknik yaklaşım yapmak gerekmektedir. Her sistemin kendine özgü özellikleri değişik yaklaşımlar getirmektedir. Projemizde valans elektronları ile çekirdeklerin etkileşmesini modelleyen ve ultrasoft pseudopotansiyeller adıyla anılan potansiyeller [27], periodik sistemler için geliştirilmiş olan düzlemsel dalga baz yöntemi, metalik sistemlerin band yapılarının çalışmasını kolaylaştıran Marzari-Vanderbilt metodu [28], geometrik optimizasyon için geliştirilen BFGS metodu [29] kullanılmıştır. Hesaplarımız GPL lisansı altında ücretsiz olarak dağıtılan QUANTUM-Espresso [30] programı ile gerçekleştirilmiştir. Hesapların tamamı proje çerçevesinde satın alınan sunucularımız, TÜBİTAK-ULAKBİM ve İTÜ-UYBHM'de yapılmıştır.

NSR sistemlerinin tamamındaki tepkimeler yüzey üzerinde gerçekleşmektedir. Bu sebeple çalışmalarımızda yüzeylerin modellenmesi gerekmiştir. Ne var ki kullandığımız program (ve piyasada bulunan benzer programlar) üç yönde de periodik sistemler için yazıldığından (kullanılan baz kümesinin düzlem dalga olmasından) dolayı *levha modeli* kullanılması gerekmiştir. Levha modelinde yüzey birkaç katman ile tanımlanır. Asimetrik levha modelinde alttan uygun sayıda katman yığın pozisyonlarına kilitlenip geometrik optimizasyon sırasında hareket etmeleri önlenir. Levhanın iki ardışık görüntüsü arasında ise uygun miktarda boşluk bırakılarak elektrostatik etkileşmeleri önlenir(bkz. Şekil 3).

Bu raporda sonuçlarını sunduğumuz çalışmalarımızın tümünün öncesinde ayrıntılı bir ön çalışma yapılmış ve yukarıda aktarılan model ve yaklaşımlarla ilgili parametreler (levha modelindeki boşluk miktarı, katman sayısı, baz fonksiyonlarının sayısı ve benzeri) ile ilgili standard testle yapılmış, içlerinden en uygunları seçilerek hesaplarımızın güvenli olduğuna emin olunmuştur.

VI. BULGULAR

3 yıl süren projemizde birçok önemli bulgu elde edilmiştir. Bulgularımızı üç ana başlıkta incelemek mümkündür :



Şekil 3. Yüzey modellemesinde levha geometrisi.

- NO_x adsorpsiyonu ve SO_x zehirlenmesinde alttaş maddenin etkisi.
- Bimetalik indirgeme bileşeninin NO_x ve SO_x adsorpsiyonuna etkisi.
- Alkali destekleyicilerin (promoter) BaO bileşenine etkileri.

Bu bulguların detayları aşağıda verilmektedir.

A. Alttaş maddenin etkisi

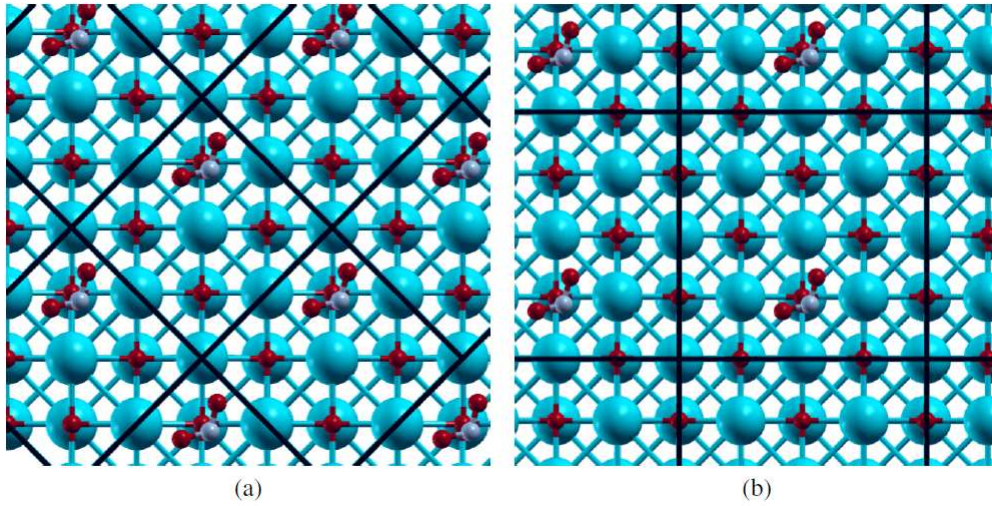
NSR sistemlerinin geliştirilmesini takip eden ilk yıllarda alttaş malzemenin etkisiz olduğu ve kataliz sürecine herhangi bir şekilde müdahale etmediği ön görülmüştür. Ancak son yıllarda yapılan çalışmaların da kanıtladığı gibi alttaş yapı da en az diğer bileşenler kadar etkili bulunmuştur [18, 31–33]. Son zamanların en çok ilgi gören alttaş malzemelerin başında şüphesiz TiO_2 malzemesinin çeşitli yüzeyleri gelmektedir. Projemizin bu bölümünde TiO_2 'nin alttaş yapı olarak BaO ve Pt bileşenleriyle etkileşmesi NO, NO_2 , SO_2 ve SO_3 adsorpsiyonu açısından incelenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıdaki gibidir.

1. TiO_2 'in çok katmanlı BaO ince filmleriyle etkileşmesi

Projemizin bu bölümünde bir, iki ve üç katmanlı BaO ince filmlerinin TiO_2 üzerinde büyütülmesinden oluşan katalizörlerin NO_2 , SO_2 ve SO_3 adsorpsiyonu açısından detaylı incelenmesi gerçekleştirilmiştir [34]. TiO_2 birçok polimorfu olan, güneş pilleri, boyalar ve benzeri birçok teknolojik uygulama için önem taşıyan bir malzemedir. Yapılan deneysel çalışmalarda NSR sistemlerinde alttaş malzeme olarak TiO_2 kullanılmasının sülfür zehirlenmesine dayanıklılığı artırdığı saptanmıştır [35–37]. Çalışmamızın bu bölümü bu bulgunun atomik ölçekteki sebeplerin araştırılmasına adanmıştır.

Öncelikle BaO'in ve TiO_2 anataz polimorfunun örgü sabitleri teorik olarak hesaplanmış ve BaO(100) katmanlarının Şekil 4'te görülebileceği gibi 45° açı yapacak şekilde

yerleştirildiğinde sadece %4'lük bir örgü sabiti uyumsuzluğuyla anataz yüzeyinde büyüye-
bilecekleri görülmüştür. BaO ve TiO₂ malzemelerinin örgü sabitleri sırasıyla 5.523 Å ve
5.608 Å olarak hesaplanmış ve literatürle uyum içerisinde oldukları görülmüştür [38, 39].

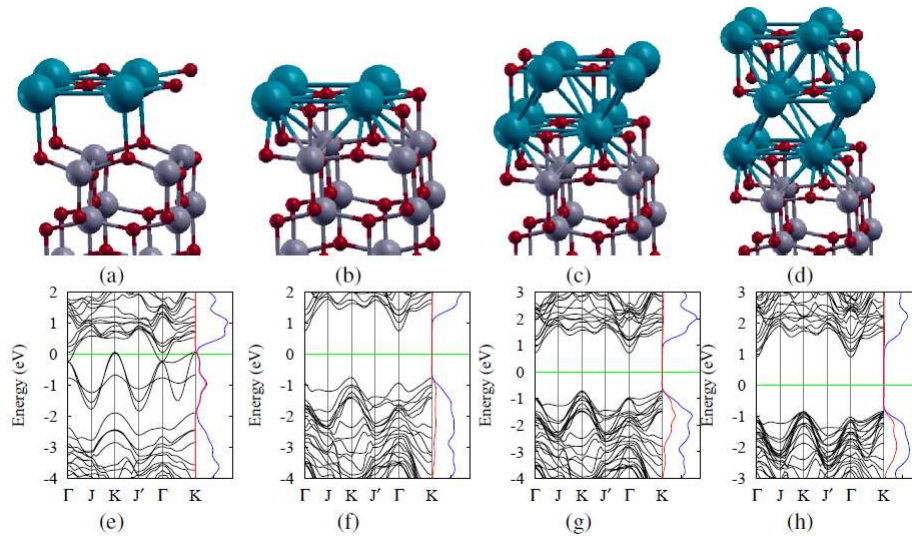


Şekil 4. TiO₂ üzerinde büyümüş $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ve 2×2 periyodikliğine sahip BaO katmanı. NO₂ molekülü ile beraber gösterilmektedir.

Çalışmaya bir ön hazırlık olarak, yapılan hesapların doğruluğunu test etmek için daha önce yayımlanmış çalışmalarda temiz BaO(100) yüzeyine NO₂, SO₂ ve SO₃ tutunma (adsorpsiyon) enerjileri hesapları tekrar edilmiştir [39]. Bu hesaplar önce literatürde var olan 2×2 geometrisinde yapılmış, daha sonra da çalışmamızın geri kalanında kullanılacak geometri olan $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ile tekrar edilmiştir. Bu iki geometri bağlanan molekül sıklığı açısından sırasıyla $\theta = 1/8$ ve $\theta = 1/4$ kaplama oranlarına denk gelmektedir. Burada *kaplama oranı* yüzeyin birim hücresinde kaç BaO atomuna karşı bir molekülün geldiği olarak tanımlanmaktadır. NO₂ molekülü her iki kaplama oranı için de yüzeye üç ayrı geometride bağlanırken, SO₂ ve SO₃'ün birer geometride kararlı oldukları gözlemlenmiştir. Şekil 4'te görülen NO₂ geometrilerine sırasıyla düz, N-aşağı ve köprü isimleri verilmiştir. Elde edilen ve Tablo I'de sergilenen sonuçlar literatürle birebir uyumlu çıkmıştır. Böylece bu ön çalışmayı takip eden hesapların güvenli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bundan sonraki aşamada TiO₂ üzerinde önce tek katman BaO yerleştirilip geometrik optimizasyon yapılmıştır. Geometrik optimizasyon sonucunda iki çeşit tek katman bulunmuştur. Bunlardan ilki (tip 1), TiO₂ yüzeyine zayıf bir biçimde ve 2.28 Å uzaklıkta bağlanmıştır. Tip 2 ise çok daha yakın (2.03 Å) ve kuvvetli olarak bağlıdır. Tek katmanı takiben tip 1 ve tip 2 üzerine bir katman daha eklenmiş ancak geometrik optimizasyon sırasında tip 1 üzerindeki ikinci katmanın kararsız olduğu gözlemlenmiştir. Tip 2 üzerinde ise çift katmanlı BaO başarılı bir biçimde oluşturulmuştur. Son olarak bu çift katmanın üzerine bir üçüncü katman daha eklenmiş ve geometrik optimizasyona tabi tutulmuştur.

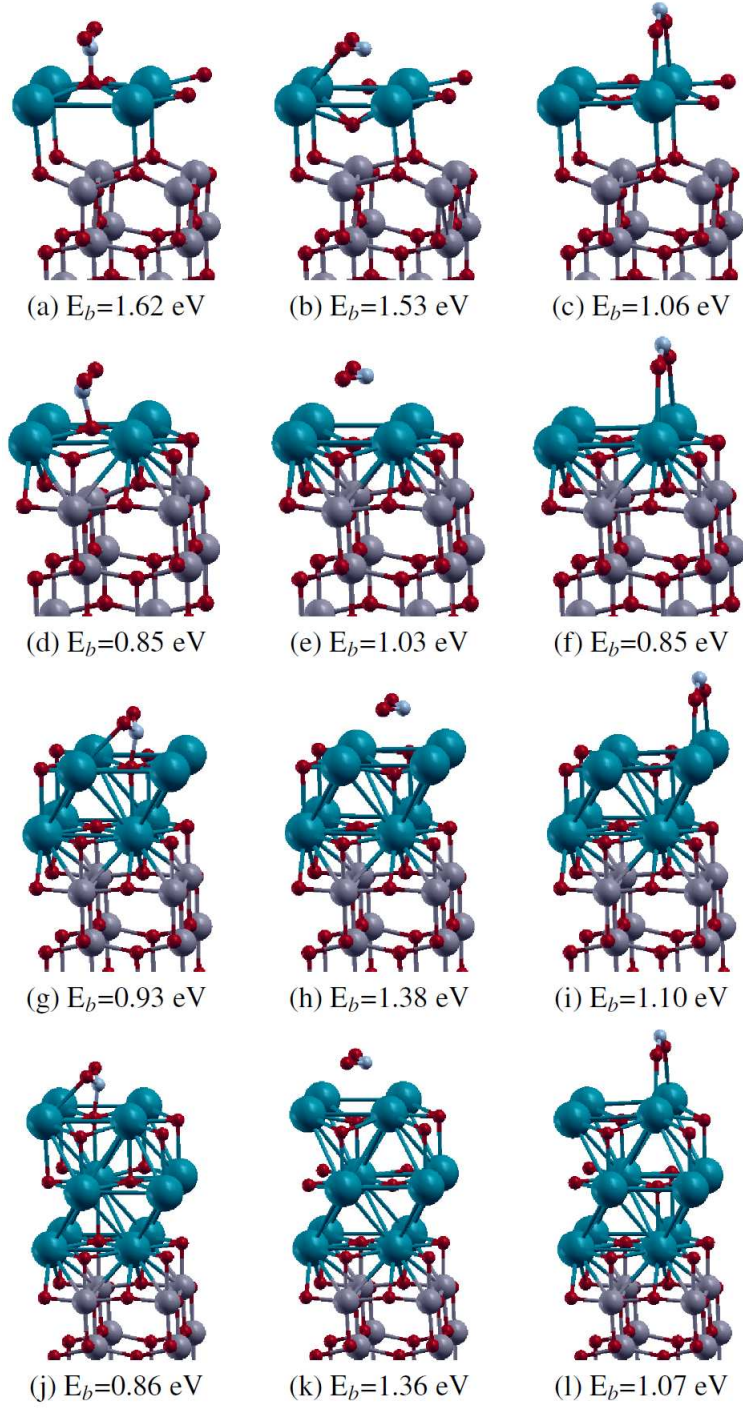
Bahsedilen geometriler ve band yapıları Şekil 5’te verilmiştir.



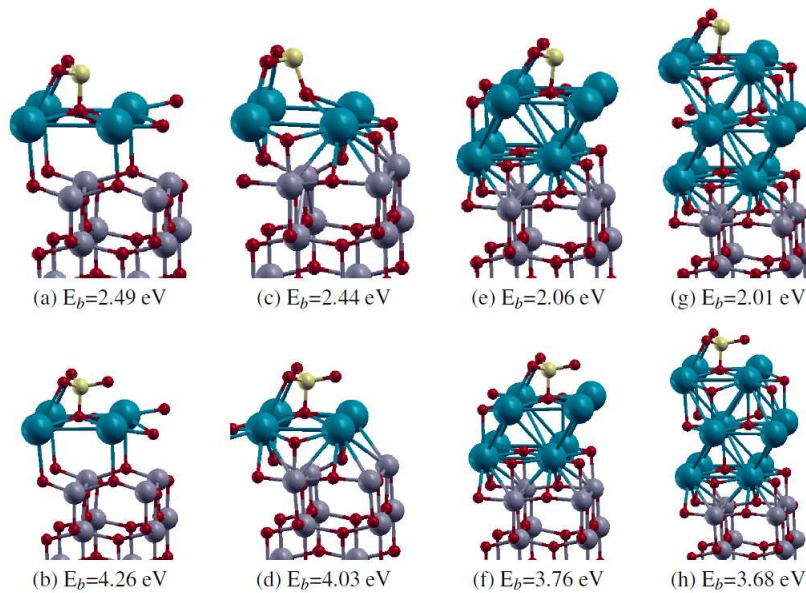
Şekil 5. Anataz (001) yüzeyi üzerinde büyütülmüş tek (tip 1 ve tip2), çift ve üç katmanlı BaO(100) yapılarının geometrileri ve band yapıları.

Beklenildiği gibi tip 1’de üst katmanın bandları yapının geri kalanından bağımsız olmakla beraber diğerlerinde bütün bandlar birbirine karışmıştır. Başka bir deyişle tip 1 tek katmanı fiziksel bağlanmayla neredeyse izole bir katman gibi, tip 2 ise kimyasal etkileşme sonucu sistemin bir parçası gibi davranmaktadır. Bu sonuç yapılar arasındaki bağlanma kuvvetini yansıtmaktadır. İki ve üç katmanlı yapılar da tip 2 tek katmanı gibi altta yüzeye kuvvetli bir kimyasal etkileşme içindedir. Band yapılarından anlaşılacağı gibi tip 1 hariç tüm yapılar yalıtkan özellik göstermektedir.

Bu bölümün son aşamasında BaO(100) için bulunan üç NO₂, bir SO₂ ve bir de SO₃ geometrileri TiO₂ üzerinde büyütülmüş olan BaO katmanları üzerinde denenmiş ve geometrik optimizasyondan sonra aynı geometrilerin bu yapılar için de kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda birebir karşılaştırma yapmak da mümkün olacaktır. NO₂ bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri Şekil 6’da, SO_x bağlanma geometrileri ve enerjileri de Şekil 7’de görülmektedir. Kaplama oranının bağlanma enerjilerine etkisini incelemek için, aynı molekül ve geometriler temiz BaO(100) yüzeyi üzerinde, yukarıda Şekil 4’te görülen iki ayrı kaplama oranı için denenmiştir. Bağlanma enerjisi sonuçları Tablo I’de görülmektedir. Değişik yüzeyler için elde edilmiş olan bağlanma enerjileri karşılaştırmanın daha kolay yapılabilmesi için Tablo II’de bir kez daha toplanmıştır. Yukarıda ayrıntılandırılan geometrilere ek olarak tek başına (izole) ve iki katmandan oluşan bir BaO(100) ince filmine bağlanma enerjileri de hesaplanmıştır. Bununla ilgili tartışmalar bir sonraki bölümde bulunabilir.



Şekil 6. Anataz üzerinde büyütülmüş bir, iki ve üç katmanlı BaO üzerine NO_2 bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri.



Şekil 7. Anataz üzerinde büyütülmüş bir, iki ve üç katmanlı BaO üzerine SO_2 ve SO_3 bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri.

Tablo I. Temiz BaO(100) yüzeyine NO_2 , SO_2 ve SO_3 moleküllerinin bağlanma enerjileri. $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ve 2×2 geometrilerine sırasıyla $\theta = 1/4$ and $\theta = 1/8$ adı verilmiştir. Bütün enerjileri eV cinsindedir.

Bağlanma geometrisi	$\theta = 1/4$	$\theta = 1/8$
NO_2 N-aşağı	1.19	1.11
NO_2 düz	1.09	1.08
NO_2 köprü	0.97	1.01
SO_2	2.34	2.66
SO_3	4.05	4.37

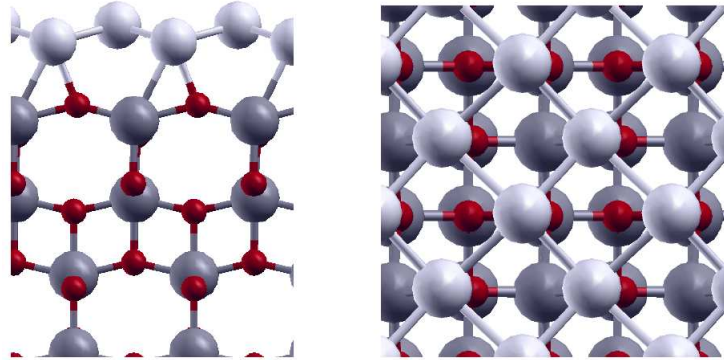
Tablo II. Tek, çift ve üçlü katmanlarda NO_2 , SO_2 and SO_3 bağlanma enerjileri. Karşılaştırma için temiz BaO(100) yüzeyine bağlanma enerjileri de verilmiştir. Bütün bağlanma enerjileri eV cinsindedir.

Bağlanma geometrisi	BaO(100)	Tip 1	Tip 2	Çift katman	Üçlü katman	İzole iki katman
NO_2 N-aşağı	1.19	1.62	0.85	0.93	0.86	1.03
NO_2 düz	1.09	1.53	1.03	1.38	1.36	1.30
NO_2 köprü	0.97	1.06	0.85	1.10	1.07	1.14
SO_2	2.34	2.49	2.44	2.06	2.01	2.29
SO_3	4.05	4.26	4.03	3.76	3.68	3.98

2. TiO_2 'in tek katmanlı Pt ile etkileşmesi

Al_2O_3 'e alternatif alttaş malzeme arayışının bir parçası olarak TiO_2 'in sadece depolama bileşeni olan BaO ile değil redoks bileşeni olan metal malzeme ile olan etkileşmesini anlamak da gerekmektedir. Projemizin bu kısmında tek katmanlı Pt(100) yüzeyi yine önceki kısımdaki BaO katmanları gibi BaO üzerinde büyütülmüş, oksitlenme tepkimesinde

sırasıyla tepken ve ürün olarak karşımıza çıkan NO ve NO₂ moleküllerinin bu katmana bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri incelenmiştir. BaO'te olduğu gibi öncelikle Pt'nin ve anatazın örgü sabiti karşılaştırılmış ve teorik değerleri arasında sadece %5'lik bir uyumsuzluk bulunmuştur ($a_{Pt}=4.00 \text{ \AA}$). Yine 45°'lik açıyla yerleştirilen Pt katmanını geometrik optimizasyondan sonra denge konumunda şaşırtıcı çeşitlilikte bir motif sergilemiştir. İlk konumlarında O atomlarının üzerine yerleştirilmiş olan Pt atomları yana kayma ve zigzag hareketlerinden oluşan bir düzenle yer değiştirmişlerdir. Sonuçta elde edilen yapının geometrisi Şekil 8'de görülmektedir.

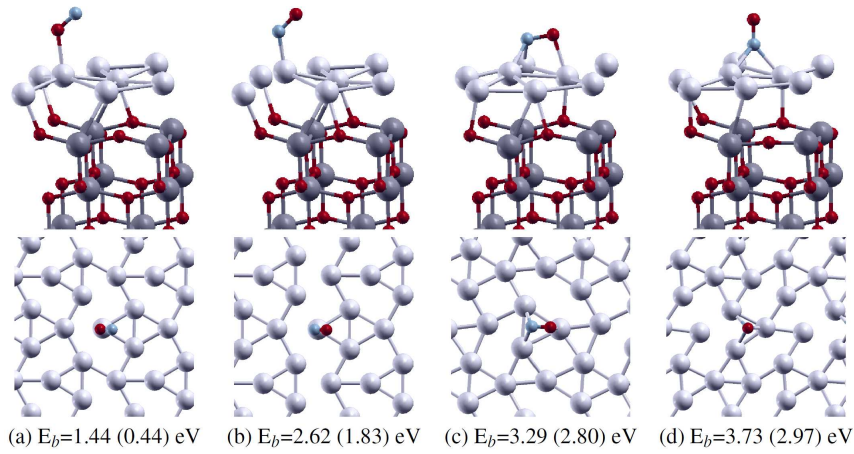


Şekil 8. Anataz(001) yüzeyinde büyütülmüş Pt(100) yüzeyinin geometrik optimizasyon sonucundaki görüntüsü. Yandan (a) ve üstten(b).

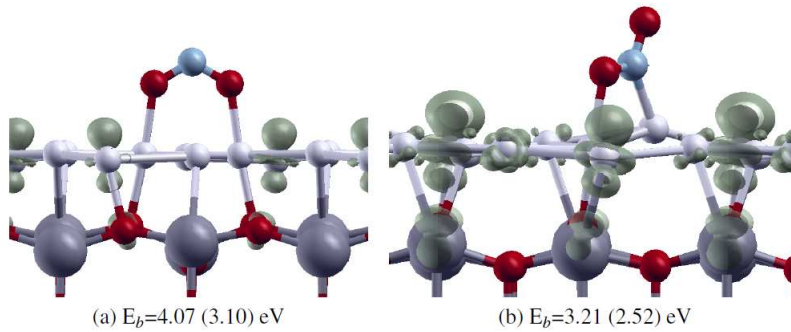
Geometrik optimizasyonu tamamlanan Pt katmanına bir sonraki aşamada NO ve NO₂ molekülleri bağlanmıştır. Literatürde daha önce Pt(111) yüzeyi üzerinde çalışılmış olan bağlanma geometrileri baz alınmış [40], ancak sistemin farklı olması sebebiyle değişik olasılıklar da denenmiştir. Çok sayıda denemeden sonra bulunan kararlı geometriler ve bağlanma enerjileri Şekil 9 ve Şekil 10'da görülmektedir. Şekillerde de görülebileceği gibi moleküllerin bağlanması esnasında Pt katmanında ciddi bozulmalar meydana gelmiştir. Bu bozulmada ortaya çıkan enerjinin bağlanma enerjilerine katkısını ayırt etmek için ayrıca bir hesap yapılmıştır. Bunun sonuçları şekillerin altındaki parantez içindeki değerlerdir.

B. Al₂O₃ alttaş malzemesi üzerinde bimetalik tek ve çift atomlu gruplar

Projemizde bir yandan alternatif alttaş malzemeler arayışı çerçevesinde çalışmalar yapıılırken geleneksel Al₂O₃ malzemesinin üzerinde tek ve çift atomlu Pt/Rh topaklarının sülfür zehirlenmesi ve genel NO₂ adsorpsiyonu açısından incelenmiştir. Gerek Al₂O₃ yüzeyinin açık ve karmaşık bir yüzey olması gerekse topak ve molekül geometrilerinin olasılıklarının çok olmasından dolayı bu çalışma bilhassa zorlayıcı ve uzun süreli olmuştur. Üç senelik projemizin neredeyse tamamı süresince devam eden çalışma elde edilen sonuçların çeşitliliği açısından zor olduğu kadar da değerlidir.

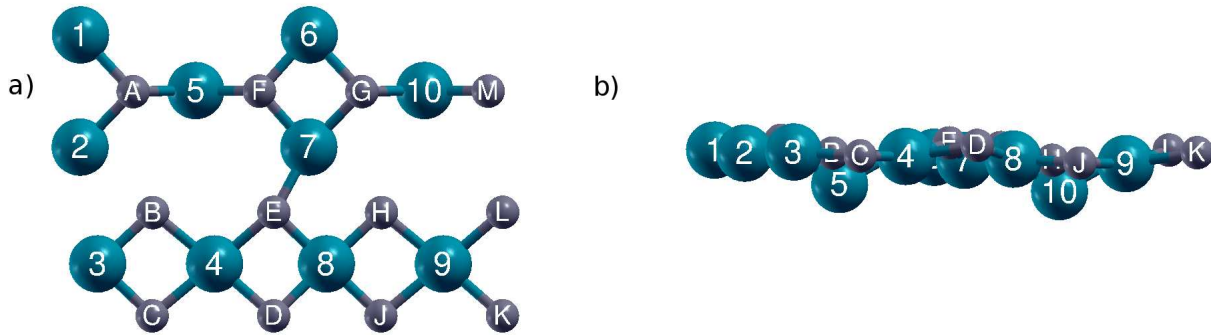


Şekil 9. NO molekülünün Pt tek katmanına bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri.



Şekil 10. NO_2 molekülünün Pt tek katmanına bağlanma geometrileri ve bağlanma enerjileri.

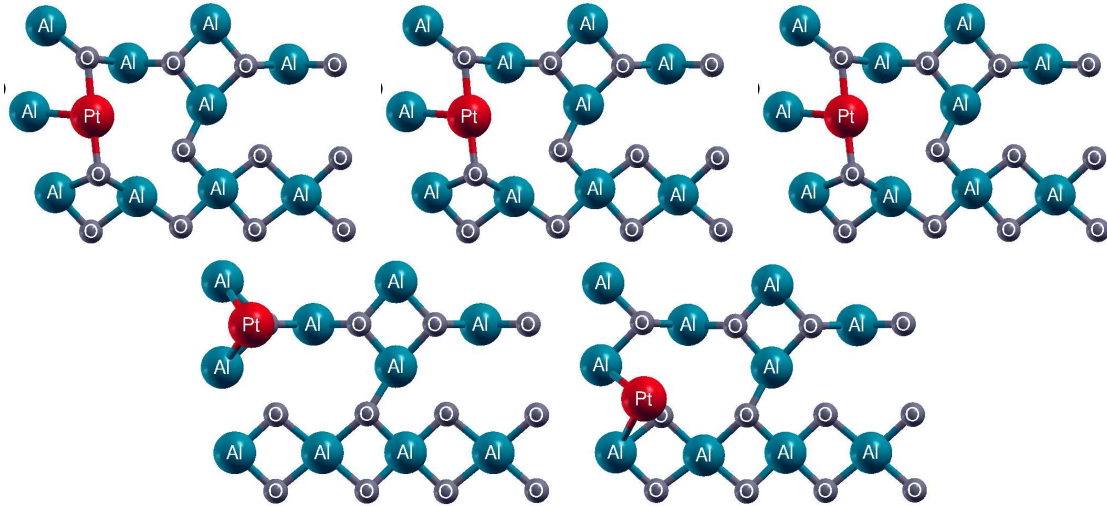
Çalışmalarımızda $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nin kristal yapısı için teorik çalışmalarda sıklıkla kullanılan iki modelden biri olan Digne modeli kullanılmıştır [41]. Bu modele göre Al_2O_3 'in (100) yüzeyinin Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yüzeyi. Al atomları sayı ile O atomları ise harflerle temsil edilmiştir.

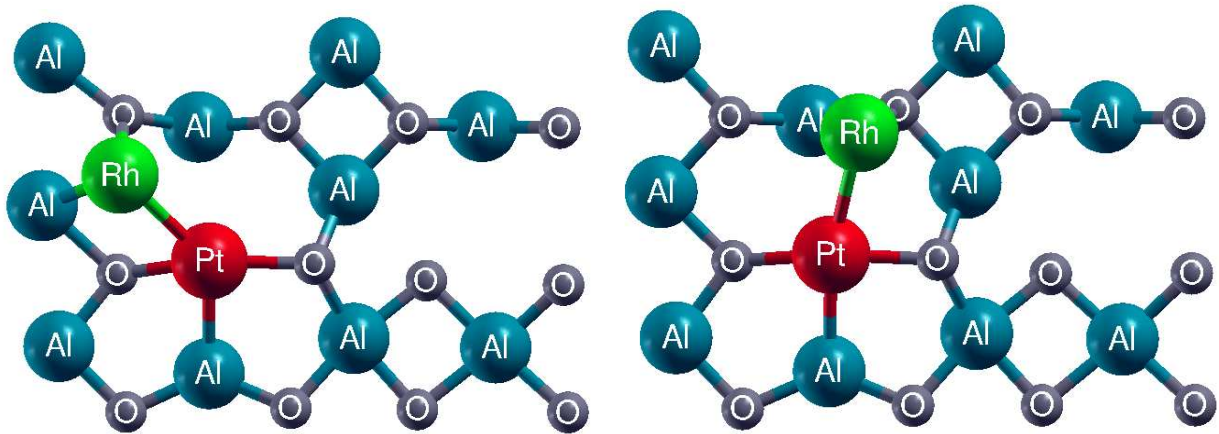
Şekil 11'de görüldüğü gibi yüzeyde atomların bağlanabileceği, birbirinden farklı simetriye sahip, bir çok Al ve O atomu bulunmaktadır. Tek başına Pt ve Rh atomları ve ikili (Pt/Pt, Rh/Rh ve Rh/Pt) topakları için yüzeydeki tüm bu noktalar denenmiş ve geometrik op-

timizasyon sonucu denge durumları saptanmıştır. Bu denge durumları sayıca oldukça fazladır ve Pt için gerçekleştirilmiş birkaç örneği Şekil 12’de gösterilmiştir. Burada bulunan sonuçlar büyük ölçüde Rh atomu için de geçerlidir. Tek atomların yüzeye bağlanma enerjileri Tablo III’te gösterilmektedir.



Şekil 12. γ -Al₂O₃ yüzeyindeki çeşitli noktalara bağlanmış Pt atomu. Üstteki üç figürde Pt yüzey seviyesinde, kraterlerin iç bölgelerine tutunmuştur. Altta iki resimde ise iki yüzey O atomuna tutunmuştur.

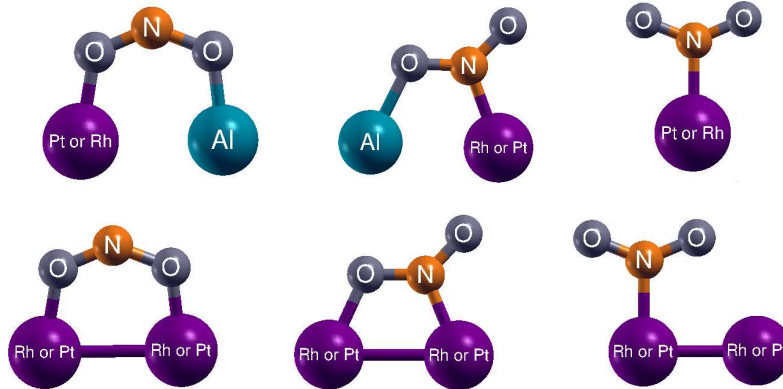
İkili Pt-Pt, Rh-Rh ve Pt-Rh topaklarının bağlanma geometrileri ise beklentiyle uyumlu olarak çok daha çeşitlidir. İki atomlu topaklara örnek olarak Pt-Rh topağının bağlanma geometrisi Şekil 13’te verilmiştir.



Şekil 13. Rh-Pt topağının yüzeye bağlanmasına iki örnek.

Çalışmamızın bu bölümündeki son adım tek ve ikili topaklara NO₂ ve SO₂ bağlanması olmuştur. Şekil 14’te de görüldüğü gibi temel olarak üç çeşit bağlanma geometrisi gözlenmiştir. Getman ve Schneider’in çalışmalarında kullandıkları isimlendirmeye sabit kalınarak bu geometrilere sırasıyla *mu*-N,O nitrito (N ve O’nun yüzeyle veya metal atomlarıyla bağlı olduğu geometri), O,O’ nitrito (iki O atomunun yüzeyle ya da iki metal ato-

muyla bağ yaptığı geometri) ve nitro (N atomunun bağ tek metalle bağ yaptığı geometri) isimleri kullanılmıştır. Tablo V ve Tablo VI'da NO_2 ve SO_2 'nin çeşitli geometrilerdeki bağlanma enerjileri verilmiştir.



Şekil 14. NO_2 ve SO_2 moleküllerinin tek ve çift metal atomlarına bağlanma geometrisi. Solda O,O' nitrito, ortada μ -N,O' nitrito ve sağda Nitro.

Geometri	Pt	Rh
O(A) üzerinde	2.02	1.68
O(B) üzerinde	2.01	2.64
Köprü	2.23	3.40
Yüzey içi 1	3.66	2.66
Yüzey içi 2	3.87	Kararlı değil
Yüzey içi 3	3.76	3.40

Tablo III. Pt ve Rh tek atomlarının yüzeye bağlanma enerjileri.

İki atomdan oluşan metal topaklarının geometrilerini ve bağlanma enerjilerini bulmak için zaten bağlanmış olan ilk atom üzerinde ikinci atom için çeşitli geometriler denenmiş ve kararlı olanlar seçilmiştir. Tablo IV'de ikinci metalin birincisinin üzerine bağlanma enerjileri verilmiştir. Elimizde var olan geometri sayısı çok fazla olduğundan sonuçların analizinin daha kolay yapılabilmesi için bütün enerjiler yerine enerji aralıkları verilmiştir. Adı geçen ilk atom ilk bağlanan atomdur, diğeri ise sonradan bağlanmıştır.

Tablo V'te NO_2 molekülünün tek Pt ve Rh atomlarına bağlanma enerji aralıkları verilmiştir. Ayrıca kıyaslama amacıyla aynı geometride daha önce literatürde yayınlanmış olan Pt(111) yüzeyinde bağlanma enerjileri verilmiştir [40]. Tablo VI'da ise iki atomlu

İlk atom	İkinci atom	Enerji aralığı [eV]
Pt	Pt	1.95-4.65
Rh	Rh	2.85-3.71
Pt	Rh	1.83-4.13
Rh	Pt	2.87-4.12

Tablo IV. İkinci atomun ilk atoma bağlanma enerjisi.

topaklar üzerinde NO_2 bağlanma enerji aralıkları sergilenmektedir. Son olarak Tablo VII NO_2 ve SO_2 moleküllerinin karşılaştırmalı bağlanma enerjilerinden bir kısmını göstermektedir. Sağlıklı bir kıyas için sadece aynı geometriler karşılaştırılmıştır.

	Bare Pt(111)	Single Pt	Single Rh
μ -N,O-nitrito	1.35	2.40-3.76	2.88-3.66
O,O'-nitrito	1.25	2.62-2.68	2.65-3.66
Nitro	1.24	0.68-2.62	2.55

Tablo V. NO_2 'nin tek atomlu metallere bağlanma enerjisi.

	Pt(111)	2 Pt	2 Rh	Pt-Rh	Rh-Pt
μ -N,O-nitrito	1.35	3.50-4.00	3.28-3.40	1.83-3.03	3.17-4.25
O,O'-nitrito	1.25	1.94-2.39	2.65-3.15	1.66-3.09	2.96-4.25
Nitro	1.24	2.39-2.85	2.74-3.66	—	3.17

Tablo VI. NO_2 'nin çift atomlu metallere bağlanma enerjisi.

Bağlanma geometrisi	NO_2	SO_2
Tek Rh, O,O'-nitrito	2.88	1.41
Pt-Pt, μ -N,O-nitrito	4.00	2.66
Rh-Rh, μ -O,O'-nitrito	3.28	2.10
Rh-Rh, nitro	2.74	2.48
Pt-Rh, μ -N,O'-nitrito	4.02	2.41
Rh-Pt, μ -O,O'-nitrito	2.73	1.29

Tablo VII. NO_2 ve SO_2 'nin karşılaştırmalı bağlanma enerjisi.

C. Alkali metal katkılanmış BaO(100) yüzeyine NO_2 ve SO_2 bağlanması

Depolama bileşenini sülfür zehirlenmesine karşı korumak için deneysel literatürde geliştirilmiş olan başka bir yöntem de alkali atomlarıyla katkılandırmadır [42]. Araştırmamızın bu bölümünde temiz bir BaO(100) yüzeyine tek ve çift Ca, Na, K ya da La atomları katkılandırılması (bir ya da iki Ba atomu çıkartılıp yerine alkali metal yerleştirilmesi) sonucunda ortaya çıkan katkılı yüzeylerde NO_2 ve SO_2 bağlanması incelenmiştir. Önceki bölümde bahsedilen ve daha önceki çalışmalarda BaO(100) üzerinde bulunan geometriler [39] bu alkali metallere üzerinde de denenmiştir. Birçok geometri denenmiştir ve dengeli bir bağlanmaya yol açan geometriler Şekil 15'te gösterilmiştir. Daha önceki BaO ince filmlerinde gözlenen her geometri buradaki her alkali atomlu yüzey için gözlemlenmemiştir. Gözlenen geometrilerin eV cinsinden bağlanma enerjileri Tablo VIII ve Tablo IX'da özetlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla Tablo VIII ve Tablo IX'da aynı zamanda temiz bir BaO(100) yüzeyi üzerindeki bağlanma enerjileri de tekrar verilmiştir.

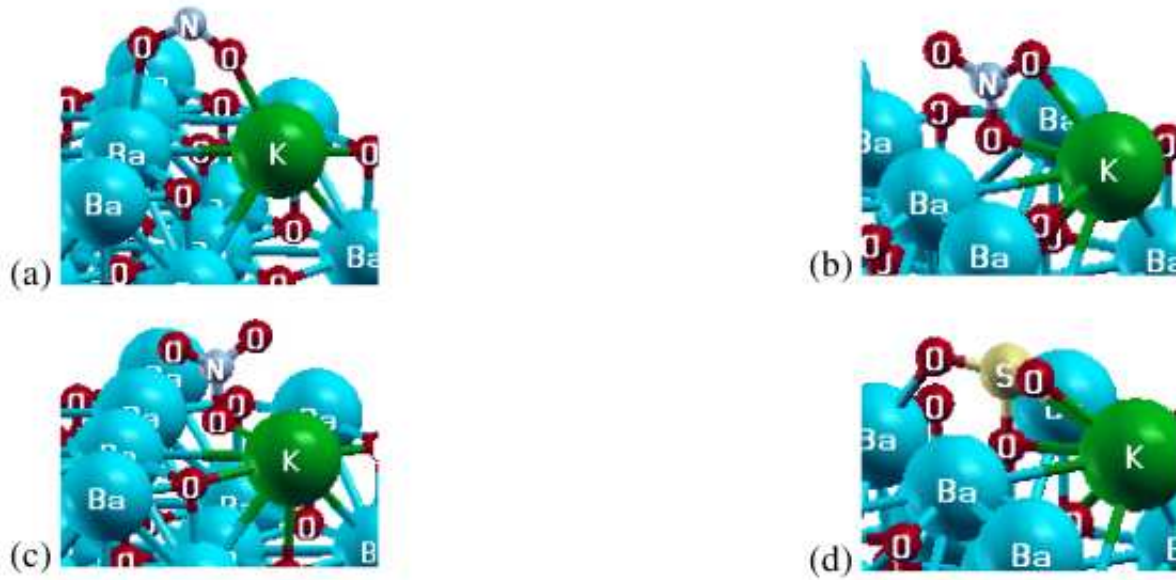
Tablolarda çizgi ile gösterilen alanlar söz konusu yüzeyde o geometrinin kararlı olmadığı anlamına gelmektedir.

	BaO(100)	K	Ca	Na	La
Köprü	1.66	1.38	1.69	1.38	3.54
Düz	1.49	–	–	–	3.57
N aşağı	1.30	2.41	1.56	2.39	–
SO ₂	2.72	2.72	2.94	2.78	2.57

Tablo VIII. Tek alkali metal atomuna NO₂ ve SO₂ bağlanma enerjisi.

	BaO(100)	2K	2Ca	2Na	2La
Köprü	1.66	1.15	1.39	1.11	3.64
Flat	1.49	–	–	–	3.76
N-down	1.30	2.70	1.21	2.84	–
SO ₂	2.72	2.79	2.72	2.99	3.03

Tablo IX. Çift alkali metal atomuna NO₂ ve SO₂ bağlanma enerjisi.



Şekil 15. NO₂ ve SO₂ moleküllerinin tek alkali atomu ile katkılandırılmış BaO(100) yüzeyine bağlanma geometrileri.

VII. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yukarıda sunulan bulgular doğrultusunda varılan önemli sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenip yorumlanabilir.

A. TiO₂ alttaş malzemesi ile ilgili sonuçlar

Çalışmanın bu ilk bölümünde BaO ve Pt katmanlarının anataz TiO₂(001) üzerinde kararlı bir biçimde büyütülebileceği kanıtlanmıştır. Bu sonucu desteklemek amacıyla BaO katmanları için ayrıca adhezyon enerjileri

$$E_{adh} = E^{TiO_2+BaO} - E^{TiO_2} - E^{BaO} \quad (9)$$

formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem 9'da ilk terim toplam sistemin, ikinci ve üçüncü terim ise sırasıyla alttaşyapı ve üstündek katmanın enerjileridir. Adhezyon enerjisi için bulunan sonuçlar Tablo X'da görülmektedir.

	Tek katman Tip 1	Tek katman Tip 2	Çift katman	Üçlü katman
Örgü sabiti [Å]	5.29	5.29	5.44	5.45
Örgü sabiti farkı [%]	4.48	4.48	1.63	1.33
Adhezyon enerjisi [J/m ²]	0.41	1.78	1.23	1.52

Tablo X. Bir, iki ve üç katmanlı BaO tabakalarının TiO₂ üzerine adhezyon enerjileri

Bu tablodan da görüleceği gibi tek katman tip 1 hariç bütün BaO tabakaları TiO₂'ye kuvvetli kuvvetli bir biçimde bağlanmaktadır. Bu da BaO katmanlarının deneysel olarak büyütülebilmemesinin mümkün olacağına göstergesidir. Tabakalar gerçek anlamda TiO₂ ince filmlerini temsil edebileceği gibi büyük ölçekli topakların da bir modeli olarak görülebilir.

Tablo I'de iki ayrı kaplama oranı (1/4 ve 1/8) için NO₂, SO₂ ve SO₃ moleküllerinin değişik geometrilerde bağlanma enerjileri verilmiştir. Burada ilginç bir sonuç görülmektedir : NO₂'nin bütün geometrilerdeki bağlanma enerjisi kaplama oranından az çok bağımsızdır. Ancak SO₂ ve SO₃'ün bağlanma enerjileri kaplama oranı arttıkça 0.3 eV kadar azalmıştır. Sonuç olarak sülfür zehirlenmesine dayanıklılık yüksek kaplama oranında daha yüksektir.

Tablo II'de NO₂, SO₂ ve SO₃ moleküllerinin temiz BaO(100) yüzeyine ve BaO katmanlarına bağlanma enerjileri karşılaştırılmıştır. İki ve üçlü katmanlar SO₂ ve SO₃ moleküllerinin bağlanma enerjilerini temiz BaO(100) yüzeyine göre 0.3 eV kadar azaltmışlardır. Bunun yanısıra NO₂'nin bağlanma enerjileri azalma göstermezken, düz geometride artış görülmüştür. Bu sonuç TiO₂ üzerinde büyütülen katmanların sülfür zehirlenmesi açısından temiz BaO yüzeyine göre daha elverişli olduklarını göstermektedir. Bu önemli sonucun sebepleri araştırılırken öncelikle iki nokta üzerinde durulmuştur. Bunlardan ilki ikili ve üçlü tabakalarının ek başına özellikleridir. Tablo II'in son sütununda da görüldüğü gibi bağlanma enerjileri izole bir çift BaO için tekrarlanmıştır. SO₂ ve SO₃ bağlanma enerjilerinin düşük olmasında izole çift katmanın etkisinin tek başına yeterli olmadığı görülmüştür. Başka bir deyişle gözlediğimiz bu etki bir arayüz etkisidir. Değinilen ikinci nokta ise BaO tabakasının örgü sabitindeki değişimin etkisidir.

Bunu test etmek için ise temiz BaO(100) yüzeyinin örgü sabiti %4 oranında küçültülmüş ve bağlanma enerjileri tekrar hesaplanmıştır. Örgü sabitinin kısmen bir etkisi olsa da bağlanma enerjilerindeki düşüşün tamamını açıklayamamaktadır. Bu sonucun sebebi geometriye dikkatlice bakıldığında anlaşılmaktadır. İkili ve üçlü ince filmlerinin en üst tabakaları geometrik olarak esnekliğe sahiptir. Moleküller bu yüzeylere bağladıklarında en üstteki katman az da olsa deforme olma serbestisine sahip olduğu için bağlanma enerjisini azaltmaktadır.

TiO₂ üzerinde büyütülen Pt tek katmanında geometrik optimizasyon sonucunda meydana gelen değişiklikler Şekil 8'de görülmektedir. NO ve NO₂ moleküllerinin bağlanmasını takiben bir kez daha gerçekleştirilen geometrik optimizasyon sonucunda yüzeyin bu yapısının bzularak büyük ölçekli bir yeniden yapılanma olduğu gözlenmiştir. NO ve NO₂ moleküllerinin ve bağlanma enerjileri Şekil 9 ve Şekil 10'da görülmektedir. Tek katmanlı Pt için iki gözlem yapmak mümkündür. Bunlardan ilki hem NO hem de NO₂ moleküllerinin temiz Pt yüzeyine öre yüzeye daha çok geometriyle bağlanması ikincisi ise bağlanma enerjilerinin daha yüksek olmasıdır. Bunların ikisinin de sebebi Pt katmanının temiz yüzeye göre yüzeye daha zayıf bağlar yapması ve serbestisinin daha çok olmasıdır.

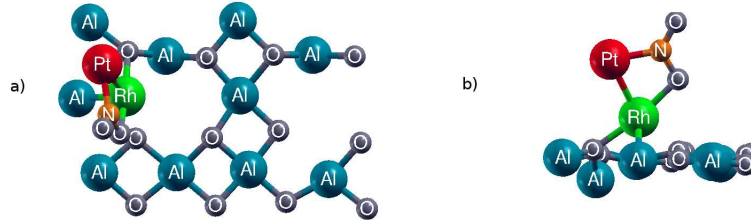
B. Pt ve Rh ile katkılanırılmış γ -Al₂O₃(100) yüzeyi ile ilgili sonuçlar

Yukarıda bulguların anlatıldığı bölümde de değinildiği gibi γ -Al₂O₃(100) yüzeyi açık ve karmaşık bşr yüzeydir. Birbirinden farklı simetriye sahip Al ve O atomlarından oluştuğu için Rh ve Pt atomlarının birçok muhtemel bağlanma geometrisi bulunmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında tek başına Pt ve Rh atomlarının yüzeye bağlanma geometrileri saptanmış ve bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Buna göre yüzeydeki Al veya O atomları üzerine bağlanan tek Pt atomunun bağlanma enerjisi yaklaşık 2-2.3 eV arasında, Rh atomunun bağlanma enerjisi de 1.68-3.40 arasında bulunmuştur (bkz. Tablo III). Ancak tek atomların bağlanabileceği tek noktaların yüzeyin üzerinde değildir. Ayrıca γ -Al₂O₃(100) açık yapısından dolayı karakteristik kraterler mevcuttur ve bu noktalara tek metal bağlanma enerjileri Pt için 3.66-3.76 arasında, Rh için ise 2.66 ile 3.40 arasındadır. Bunun sebebi kuşkusuz bu şekilde yüzey içine entegre olan metal atomlarının daha çok atomla bağ yapma olanaklarının olmasıdır.

Bu çalışmanın amacı deneysel olarak önemli bir limit olan küçük ölçekli metal yapıların davranışını incelemek olduğu için bir sonraki adım yüzeye ilk bağlanmış metale bir ikincisini ekleyerek NO₂ bağlanma karakterini incelemek olmuştur. Ancak bu hesaplara geçmeden önce ikinci metalin sayısı çok fazla olan muhtemel bağlanma geometrilerinin hepsi denenmiştir. İkinci atomların bağlanma enerjileri Tablo IV belirtildiği gibidir. Genel olarak benzer aralıklarda olan bağlanma enerjileri Rh içeren ikili topaklar için ilk

bağlanan atomun Rh olması durumunda (yani Rh-Rh ve Rh-Pt için) daha yüksektir. Verilen aralıklarda bulunan düşük enerjiler daha çok ilk atomun yüzey içerisine bağlanması durumunda görülmüştür. Bunun sebebi kolaylıkla anlaşılacağı gibi ilk atomun çevresindeki atomlarla fazla elektron paylaşması ve sonradan gelen metalle yaptığı bağın zayıflamasıdır.

Tablo III ve Tablo IV’te NO_2 molekülünün tekli ve ikili metallere bağlanma enerjileri görülmektedir. Burada çok açık olarak dikkati çeken durum neredeyse tüm bağlanma enerjilerinin temiz Pt(111) yüzeyindeki bağlanma enerjilerine kıyasla çok daha büyük olmasıdır. Küçük ölçekli sistemlerin temiz yüzeylere göre aktivitelerinin her zaman daha yüksek olmasından dolayı bu beklenen bir sonuçtur. İkinci dikkat çekici nokta genel olarak iki atomlu topakların tek atoma NO_2 atomlarını daha büyük bir enerjiyle bağladıkları görülmüştür. Bir ilginç gözlem de bazı durumlarda bağlanma enerjisinin çok düşük olmasıdır (örn 0.68 eV). Bu sonuç NO_2 molekülünün yüzeyden koparak uzaklaşması sırasında gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 16).



Şekil 16. NO_2 molekülünün yüzeyden kalkıp ayrıldığı durumlara bir örnek. Sistemin üstten (a) ve yandan görünüşü (b)

Bu bölümün en son ve en önemli sonucu ise NO_2 ve SO_2 moleküllerinin bağlanma enerjisinin karşılaştırılmasıyla ortaya çıkmıştır. Öncelikle belirtmek gerekmektedir ki NO_2 için kararlı olan her geometri SO_2 için kararlı olmamıştır. Dolayısıyla sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek için Tablo VII’da sadece iki molekülün aynı şekilde bağlandığı sonuçlar verilmiştir. Tüm bu sonuçlar her geometri için SO_2 ’nin çok daha zayıf bağlandığıdır. Buradan çıkan sonuç az sayıdaki metal atomlarının daha yüksek yoğunluktaki metal atomlarına göre sülfür karşısında çok daha dayanıklı olacaktır. Ayrıca burada yee verilmeyen diğer sonuçlarımızda da SO_2 enerjileri genel olarak NO_2 enerjilerine göre düşük çıkmıştır. Bu önemli sonucumuz halihazırda yayına hazırlanmaktadır.

C. Alkali katkı atomları ile ilgili sonuçlar

Projemizin bu bölümünde daha önce deneysel literatürde öne sürülen alkali atom katkılandırılmış BaO’in sülfür zehirlenmesine daha dayanıklı olup olmadığı tezi test edilmiştir. Dört alkali metali seçilmiş ve öncelikle tek sonra da iki atom olacak şekilde yüzey katkılandırılmıştır (bkz. Şekil 15). Daha sonra NO_2 ve SO_2 atomları daha önce de tarif edilmiş

olan köprü, düz ve N aşağı geometrilerinde alkali metal atomlarının yüzeyine bağlanmıştır.

Tablo VIII ve Tablo IX'da da görüldüğü gibi K, Ca ve Na atomları genel olarak sülfür zehirlenmesini önlemede herhangi bir avantaj sağlamamaktadırlar. N aşağıda geometri bu üç alkali metal için de bağlanma enerjisinde 0.2 ila 1.1 eV kadar bir artış göstermiştir. Köprü geometrisinin bağlanma enerjisinde küçük ölçekli azalmalar gözlenirken SO_2 'nin bağlanma enerjisinde ise herhangi bir değişikliğe rastlanmamıştır. Buradaki şaşırtıcı sonuç ise La atomunun oldukça farklı ve avantajlı bir durumda olmasıdır. Her ne kadar SO_2 'nin bağlanma enerjisinde bir değişiklik gözlenmediyse de NO_2 'nin bağlandığı her iki geometride de 2 eV civarında bağlanma enerjisi artışı gözlenmiştir. Bu ilginç sonucun sebepleri halihazırda araştırılmaktadır ve bu yıl içerisinde bir yayın yapılması beklenmektedir.

D. Proje çıktıları ve gelecekte öngörülen çalışmalar

Oldukça verimli geçen proje sürecinde üç yüksek lisans tezi ve bir makale yayınlanmıştır. Tez ve makale bilgileri aşağıdaki gibidir :

- Züleyha Artuç, *Density Functional Theory Investigation Of Noble Metal Reduction Agents On Gamma-Aluminum Oxide In Nox Storage/Reduction Catalysts* başlıklı yüksek lisans tezi
- Ruslan Hummatov, *Effect Of Support Material In Nox Storage/Reduction Catalysts*
- Rukan Koşak, *The Effects Of Promoters On The Sulfur Resistance Of Nox Storage/Reduction Catalysts: A Density Functional Theory Investigation* başlıklı yüksek lisans tezi
- 4.5 üzeri etki faktörlü *Journal of Chemical Physics C* dergisinde yayın [34]
- Ayrıca üç yeni makale ve bir yüksek lisans tezi de hazırlanma aşamasındadır.

Projemiz çerçevesinde başlatılan çalışmalar önümüzdeki yıllarda da devam ettirilecektir. Çalışılan ve çalışılması planlanan konular şu şekilde özetlenebilir :

- Alttaş malzeme olarak son zamanlarda oldukça önem kazanmış olan CeO_2 'nin redoks bileşeni ile etkileşmesinin incelenmesi.
- TiO_2 alttaş malzemesi ile BaO nanoparçacıklarının etkileşmesinin ve NO_x ve SO_x moleküllerinin bağlanması açısından incelenmesi.
- Reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi.

- [1] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. ichi Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. shi Tateishi, and K. Kasahara, *Catalysis Today* **27**, 63 (1996).
- [2] L. Olsson and E. Fridell, *Journal of Catalysis* **210**, 340 (2002).
- [3] W. S. Epling, J. E. Parks, G. C. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, and L. E. Campbell, *Catalysis Today* **96**, 21 (2004).
- [4] S. Mulla, S. Chaugule, A. Yezerets, N. Currier, W. Delgass, and F. Ribeiro, *Catalysis Today* **136**, 136 (2008).
- [5] J. Kwak, D. Kim, T. Szailer, C. Peden, and J. Szanyi, *Catalysis Letters* **111**, 119 (2006), ISSN 1011-372X, <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-006-0153-4>.
- [6] Y. Su, K. S. Kabin, M. P. Harold, and M. D. Amiridis, *App Catal B* **71**, 207 (2007).
- [7] M. Piacentini, M. Maciejewski, and A. Baiker, *Applied Catalysis B: Environmental* **72**, 105 (2007), ISSN 0926-3373, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337306004486>.
- [8] J.-G. Kim, H.-M. Lee, M.-J. Lee, J.-H. Lee, J.-G. n Kim, J.-Y. Jeon, S.-K. Jeong, S.-J. Yoo, and S.-S. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **14**, 841 (2008), ISSN 1226-086X, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X0800097X>.
- [9] Y. Sakamoto, S. Matsunaga, K. Okumura, T. Kayama, K. Yamazaki, N. Takahashi, T. Tanaka, Y. Kizaki, T. Motohiro, and H. Shinjoh, *Chemical Engineering Science* **63**, 5028 (2008), ISSN 0009-2509, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907006203>.
- [10] D. H. Kim, Y.-H. Chin, G. G. Muntean, A. Yezeretz, N. W. Currier, W. S. Epling, H.-Y. Chen, H. Hess, and C. H. F. Peden, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **45**, 8815 (2006), % <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie060736q>, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie060736q>.
- [11] J. Jelic and R. J. Meyer, *Catalysis Today* **136**, 76 (2008), ISSN 0920-5861, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108000047>.
- [12] L. Cheng and Q. Ge, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 16924 (2008), % <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp806884c>, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp806884c>.
- [13] J. H. Kwak, D. Mei, C.-W. Yi, D. H. Kim, C. H. Peden, L. F. Allard, and J. Szanyi, *Journal of Catalysis* **261**, 17 (2009), ISSN 0021-9517, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951708004028>.
- [14] Z. Liu, L. Ma, and A. S. M. Junaid, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 4445 (2010), % <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp907925w>, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp907925w>.
- [15] D. Mei, J. H. Kwak, J. Szanyi, Q. Ge, and C. H. Peden, *Catalysis Today* **151**, 304 (2010), ISSN 0920-5861, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110000064>.
- [16] N. Takahashi, A. Suda, I. Hachisuka, M. Sugiura, H. Sobukawa, and H. Shinjoh, *Applied Catalysis B: Environmental* **72**, 187 (2007), ISSN 0926-3373, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337306004413>.
- [17] N. Miyoshi and S. Matsumoto, *Sci Tech Catal*, 245(1998).
- [18] H. Hirata, I. Hachisuka, Y. Ikeda, S. Tsuji, and S. Matsumoto, *Topics in Catalysis* **16-17**, 145 (2001), ISSN 1022-5528, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1016603502952>.
- [19] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*(1927).
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (Nov 1964), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (Nov 1965), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [22] J. E. Harriman, *Phys. Rev. A* **24**, 680 (Aug 1981), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.24.680>.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (Oct 1996), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [24] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (Jan 1988), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [25] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (Aug 1939), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>.
- [26] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (Aug 1965), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A796>.
- [27] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (Apr 1990), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [28] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3296 (Apr 1999), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.3296>.
- [29] C. G. Broyden, *IMA Journal of Applied Mathematics* **6**, 76 (1970), <http://imamat.oxfordjournals.org/content/6/1/76.full.pdf+html>, <http://imamat.oxfordjournals.org/content/6/1/76.abstract>.
- [30] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009), <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>.
- [31] S. M. Andonova, G. S. Şentürk, E. Kayhan, and E. Özensoy, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 11014 (2009), % <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp9005026>, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9005026>.
- [32] L. Li, Q. Shen, J. Cheng, and Z. Hao, *Catalysis Today* **158**, 361 (2010), ISSN 0920-5861, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110002968>.
- [33] S. M. Andonova, G. S. Şentürk, and E. Özensoy, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 17003 (2010).
- [34] R. Hummatov, O. Gulseren, E. Ozensoy, D. Toffoli, and H. Ustunel, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 6191 (2012).
- [35] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, *Chemical Reviews* **95**, 735 (1995), <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00035a013>, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a013>.

- [36] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, and W. B. Ingler, *Science* **297**, 2243 (2002), <http://www.sciencemag.org/content/297/5590/2243.full.pdf>, <http://www.sciencemag.org/content/297/5590/2243.abstract>.
- [37] K. Azzam, I. Babich, K. Seshan, and L. Lefferts, *Applied Catalysis A: General* **338**, 66 (2008), ISSN 0926-860X, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07007417>.
- [38] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley: New York, 1963).
- [39] W. F. Schneider, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 273 (2004).
- [40] R. B. Getman and W. F. Schneider, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 389 (2007), % <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp064841p>, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp064841p>.
- [41] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat, *Journal of Catalysis* **226**, 54 (2004), ISSN 0021-9517, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951704002039>.
- [42] T. J. Toops, N. A. Ottinger, C. Liang, J. A. Pihl, and E. A. Payzant, *Catalysis Today* **160**, 131 (2011), ISSN 0920-5861, <ce:title>Heterogeneous catalysis by metals : New synthetic methods and characterization techniques for high reactivity</ce:title>, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110005110>.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. HANDE TOFFOLİ
Proje No:	108T706
Proje Başlığı:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine Dayanan Temel Prensipten Hesaplanabilir İndirgeme/Depolama Katalizörünün İşleme Mekanizmasının İncelenmesi Ve Verimliliştirilmesi
Proje Türü:	Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	DANIELE TOFFOLİ, OĞUZ GÜLSEREN
Danışmanlar:	EMRAH ÖZENSOY
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/03/2009 - 01/03/2012
Onaylanan Bütçe:	226460.0
Harcanan Bütçe:	211460.0
Öz:	<p>İçten yanmalı motorlarda atık olarak ortaya çıkan ve NO_x adıyla anılan azot oksitlerini (NO ve NO₂) egzost gazlarından eleme işlemi teknolojik açıdan önem kazanmıştır. 1990'larda Toyota tarafından geliştirilmiş olan NO_x indirgeme-depolama sistemlerine ilgi giderek artmaktadır. NSR sistemlerinin verimini artırmak için öncelikle çalışma mekanizmasının atomik seviyede anlaşılması gerekmektedir. Projemiz günümüz teorik fizik ve kimyasının en güvenilir yöntemlerinden olan yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi kullanılarak teorik literatürdeki bu açığın kapatılmasına önemli katkıda bulunmuştur.</p>
Anahtar Kelimeler:	NO _x , yük yoğunluğu fonksiyoneli , TiO ₂ , BaO, alkali katkı, içten yanmalı motor, NSR
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır