

Basamaklı kalsit yüzeylerinin atomik ölçekte incelemesi: Teras genişliğinin yüzey yapısı ve adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisi

E. Ataman¹ ve S. L. S. Stipp²

¹*İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 35430, Urla, İzmir, Türkiye*

²*Danimarka Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2800 Kongens Lyngby, Danimarka*

Kalsitin {10.4} yüzeyi, hesaplamalı çalışmalarda model sistem olarak sıklıkla kullanılmaktadır çünkü {10.4}, kalsitin en kararlı yüzeydir ve bu nedenle doğal ve endüstriyel süreçlerde oluşan kristallerin yapısında en çok bu yüzey oluşmaktadır. Fakat kalsitin rombohedral simetrisi nedeniyle büyüme ve çözünme süreçlerinde “dar” ve “geniş” açılı basamaklarla ayrılan teraslar da oluşur ve bu terasların yapısı ve kimyasal özellikleri deneysel olarak farklı koşullarda detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Hesaplamalı çalışmalarda basamaklı yüzeyler yaygın olarak ya {10.4} teraslı komşu (vicinal) yüzeyler ya da bir {10.4} yüzeyinde elle oluşturulan aşındırma çukurları veya adaları kullanılarak modellenmektedir. Deneysel çalışmalar, en sık basamaklı yapılar için bile basamaklar arasındaki mesafenin yaklaşık yüz nanometre seviyesinde olduğunu ortaya koymaktadır. Fakat hesaplama maliyetleri nedeniyle, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve öncü moleküler dinamik (MD) çalışmalarında çoğunlukla görece dar teraslara, yani kısa basamak mesafelerine sahip

yüzeyler kullanılmıştır. Bu durumda doğal olarak ortaya çıkan soru, hesaplamalı çalışmalarda kullanılan model sistemlerin basamakların ve terasların yapısını ve özelliklerini doğru bir şekilde ortaya koyabilmesi için bir terasın ne kadar geniş olması gerektiğidir.

Bu çalışmada dispersiyon etkileşimleri eklenmiş DFT (DFT-D2) hesaplamaları kullanılarak teras genişliğinin yüzey yapısı üzerindeki etkisi ve on altı farklı teras genişliğine sahip basamaklı yüzey için su molekülünün adsorpsiyon enerjisi sistematik olarak analiz edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre hesaplamalı çalışmalarda basamakların doğru bir şekilde modellenmesi için, adımlar arasındaki mesafe, dar açılı basamaklar için ~ 22 Å ve geniş açılı basamaklar için ~ 26 Å civarında olması gerekmektedir. Ayrıca teras bölgelerinde yüzey yapısı ve su molekülünün adsorpsiyon enerjisi, dar açılı basamakların üstünde ve altında ~ 13 Å uzaklıkta, geniş açılı basamakların ise üstünde ~ 16 Å ve altında ~ 10 Å uzaklıkta {10.4} yüzeyinin değerlerine benzerlik göstermeye başlamaktadır.