

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO YAPILI GEÇİŞ METALLERİNDE KATI-SIVI FAZ
DÖNÜŞÜMLERİNİN
MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. Soner ÖZGEN**

**Hazırlayan
Özge ÖZTÜRK**

2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO YAPILI GEÇİŞ METALLERİNDE KATI-SIVI FAZ
DÖNÜŞÜMLERİNİN
MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİMİ

Özge ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 26 / 02 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman	Üye	Üye
Doç. Dr. Soner ÖZGEN	Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ	Prof. Dr. Sinan SAYDAM

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet ÜLKER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda, her türlü konuda bana yardımcı olan, çalışmalarım süresince konu üzerinde yaptığımız tartışmalarda ufkumu genişleten ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Soner ÖZGEN Bey'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca, yüksek lisansım boyunca beni destekleyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Esat GÜZEL, Doç. Dr. Sinan AKPINAR, Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU ve tüm hocalarıma da teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benimle beraber aynı zorlukları çeken, maddi ve manevi bütün desteğini veren, her konuda bana destek olan aileme ve Sevgili Eşim Murat'a da sonsuz teşekkür ederim.

Özge ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

<i>İÇİNDEKİLER</i>	I
<i>ŞEKİLLER LİSTESİ</i>	II
<i>TABLolar LİSTESİ</i>	IV
<i>SİMGELER LİSTESİ</i>	V
<i>KISALTMALAR LİSTESİ</i>	VII
<i>ÖZET</i>	VIII
<i>SUMMARY</i>	IX
1. GİRİŞ	1
2. NANO YAPILAR ve FAZ GEÇİŞLERİ	3
2.1 Nano Yapıların Fiziksel Özellikleri	6
2.2 Nano Yapılarda ve Atomik Topaklarda Faz Geçişleri	10
2.2.1. Nano yapıların ve atomik topakların erime davranışı	13
2.2.2. Nano yapıların ve atomik topakların donma davranışı	16
3. MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ	18
3.1. Gömülmüş Atom Metodu	19
3.1.1. Voter-Chen potansiyel yaklaşımı	20
3.1.2. Johnson potansiyel yaklaşımı	21
3.1.3. Mishin potansiyel yaklaşımı	22
3.2. Hazırlık Aşaması	22
3.3. Dengeleme Aşaması	23
3.4. Sonuç Analizi	24
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	26
4.1. Sınır Şartlı Sistemlerde Katı-Sıvı Faz Geçişinin Atom Sayısına Bağlılığı	31
4.1.1. Termodinamik parametrelerin atom sayısı ile değişimi	37
4.2. Hacimli Sistemlerde Sıvı-Katı Faz Geçişleri	41
4.2.1. Sıvı-katı faz geçişinde termodinamik parametrelerin atom sayısına bağlılığı	43
4.3. Sınır Şartsız Cu Metalinin Katı-Sıvı Faz Geçışı	47
4.4. PSS VE PSŞO Cu (MISHIN PEF) Katı-Sıvı-Katı Faz Geçışı	51
5. SONUÇLAR	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	59

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Saf bir metalde entalpi ve serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi. L latent ısıdır [21]...	5
Şekil 2.2	Hacimli yapıları fcc olan küçük numuneler için gözlenmiş üç tipik yapı görülmektedir[25].....	7
Şekil 2.3	Nano kristal tanelere sahip bir sistemde tane büyüklüğüne bağlı olarak termodinamik parametrelerin değişimi [12].....	9
Şekil 2.4	Nano kristallerde kararsızlığın safsızlık oranı ile değişimi [12].....	9
Şekil 2.5	13 argon atomlu bir topağın potansiyel enerjisinin zamanla değişimi [3].....	11
Şekil 2.6	Üç kararlı faz arasında dinamik dengenin bulunduğu bir sıcaklıkta moleküler dinamik ile benzetimi yapılmış 55 argon atomlu bir topağın toplam enerjisinin zamanla değişimi [3]...	11
Şekil 2.7	Yüzey dalgalanıcı atomlarının yörüngeleri.....	12
Şekil 2.8	Ag_{13} atomik topağının moleküler dinamik benzetiminde izomer değişimleri [29]....	13
Şekil 2.9	Ag_{13} için elde edilen en düşük enerjili 3 izomerin yapısal görüntüsü [29].....	13
Şekil 2.10	Silisyum topaklarının sıcaklık, potansiyel enerji ve ısı kapasitesi eğrisi [4].....	14
Şekil 2.11	140, 240, 427, 688, 1004, 1956, 3832 ve 6708 atom kapsayan Au topakları için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak iç enerjinin sıcaklıkla değişimi [18].....	15
Şekil 2.12	Nano topak büyüklüğüne bağlı olarak erime sıcaklığı [8].....	15
Şekil 2.13	Farklı büyüklükteki gümüş damlacıklarının sıvı ve katı görünümü [33].....	17
Şekil 3. 1	Radyal dağılımın atomik konumlar üzerinden değerlendirilmesi [44].....	25
Şekil 3.2	Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları [45].....	25
Şekil 4.1	2048 atomlu Au model sisteminin sıcaklığa bağlı hacim değişimi.....	28
Şekil 4.2	2048 atomlu Ni model sisteminin sıcaklığa bağlı hacim değişimi.....	28
Şekil 4.3	2048 atomlu Cu model sisteminin sıcaklığa bağlı hacim değişimi. (a) RAJ EAM ve (b) Mishin EAM.....	28
Şekil 4.4	2048 atomlu Au model sisteminin sıcaklığa bağlı potansiyel enerji değişimi.....	29
Şekil 4.5	2048 atomlu Ni model sisteminin sıcaklığa bağlı potansiyel enerji değişimi.....	29
Şekil 4.6	2048 atomlu Cu model sisteminin sıcaklığa bağlı potansiyel enerji değişimi. (a) RAJ EAM ve (b) Mishin EAM.....	29
Şekil 4.7	2048 atomlu Au model sisteminin sıcaklığa bağlı kare ortalama yerdeğiştirme değişimi.....	30
Şekil 4.8	2048 atomlu Ni model sisteminin sıcaklığa bağlı kare ortalama yerdeğiştirme değişimi.....	30
Şekil 4.9	2048 atomlu Cu model sisteminin sıcaklığa bağlı kare ortalama yerdeğiştirme değişimi. (a) RAJ EAM ve (b) Mishin EAM.....	30
Şekil 4.10	MD hücresinde fononların temsili gösterimi.....	32
Şekil 4.11	Au (RAJ EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı erime sıcaklığı.....	33

Şekil 4.12 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.....	33
Şekil 4.13 Cu (RAJ EAM -PSS) metalinin atom sayısına bağlı erime sıcaklığı.....	34
Şekil 4.14 Cu (RAJ EAM -PSS) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.....	34
Şekil 4.15 Cu (Mishin EAM -PSS) metalinin atom sayısına bağlı erime sıcaklığı.....	35
Şekil 4.16 Cu (Mishin EAM -PSS) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.....	35
Şekil 4.17 Ni (VC EAM -PSS) metalinin atom sayısına bağlı erime sıcaklığı.....	36
Şekil 4.18 Ni (VC EAM -PSS) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.....	36
Şekil 4.19 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı erime sırasındaki entalpi değişimi.....	40
Şekil 4.20 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı, erime sırasındaki hacim değişimi.....	40
Şekil 4.21 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı, erime sırasındaki potansiyel enerji değişimi.....	41
Şekil 4.22. 864 atomlu Au model sisteminin katılma benzetim çalışmasından elde edilen termodinamik sonuçlar.....	42
Şekil 4.23. 864 atomlu Au model sisteminin katılma benzetim çalışmasından elde edilen radyal dağılım fonksiyonu değişimleri.....	43
Şekil 4.24 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sıcaklığı.....	44
Şekil 4.25 Au (RAJ EAM -PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sırasındaki entalpi değişimi.....	45
Şekil 4.26 Cu (Mishin EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sıcaklığı.....	45
Şekil 4.27 Cu (Mishin EAM -PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sırasındaki entalpi değişimi.....	46
Şekil 4.28 Ni (VC PEF-PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sıcaklığı.....	46
Şekil 4.29 Cu (Mishin EAM -PSSO) metalinin atom sayısına bağlı erime sıcaklığı.....	48
Şekil4.30 Cu (Mishin EAM -PSSO) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.....	49
Şekil4.31 Cu (Mishin EAM -PSSO) metalinin atom sayısına bağlı erime sırasındaki entalpi değişimi.....	49
Şekil 4.32 Mishin EAM ile 2916 atomlu Cu topağının değişen sıcaklıklardaki görüntüsü.....	51
Şekil 4.33 Hacimli ve nano yapı 864 atom sayılı Cu, 864 atom sayılı Au ve 500 atom sayılı Ni metalleri için fcc yapı katı fazdan başlamak üzere ısıtma ve tekrar soğutma süresince potansiyel enerji ve ısı kapasitesi değişimi.....	53

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Çeşitli Au topaklarının atom sayısına karşılık erime sıcaklığının değişimi [18].....	16
Tablo 3.1 Voter-Chen EAM yaklaşımının Ni için potansiyel parametreleri [40].....	21
Tablo 3.2 Johnson EAM yaklaşımının Cu için potansiyel parametreleri [41].....	21
Tablo 4.1. Benzetim çalışmaları özeti.....	26
Tablo 4.2: Ni, Au, Cu metallerinin deneysel erime sıcaklıkları (T_m), kristal özellikleri ve örgü parametreleri, en yakın atomlararası uzaklıkları (r_0) ve bağlanma enerjileri (E_B) [46].....	27
Tablo 4.3. Au (RAJ EAM-PSS) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.....	32
Tablo 4.4. Au (RAJ EAM-PSS) model sisteminin atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değişim değerleri.....	37
Tablo 4.5 Cu (RAJ EAM-PSS) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.....	38
Tablo 4.6 Cu (Mishin EAM-PSS) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.....	38
Tablo 4.7 Ni (VC EAM-PSS) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.....	39
Tablo 4.8 Mishin EAM ile Cu metalinin Psş ve Psşo değişen sıcaklıklarda toplam enerjisi. Burada Et, kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamı olmak üzere birimi kJ/mol dür.....	48
Tablo 4.9 Cu (Mishin EAM-PSSO) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.....	50

SİMGELER LİSTESİ

G : Gibbs Serbest Enerjisi

H : Entalpi.

T : Sıcaklık.

V : Hacim.

E : Enerji.

S : Entropi.

P : Basınç.

T_m : Erime sıcaklığı.

C : Öz Isı.

ΔT : Sıcaklık histerisizi.

N : Atom sayısı.

A, B, C : Moleküler dinamik hücresinin eksen uzunlukları.

r_{ij} : i ve j atomları arası mesafe.

ξ_i : i atomunun moleküler dinamik hücre eksenlerine göre konum bileşeni, x.

ζ_i : i atomunun moleküler dinamik hücre eksenlerine göre konum bileşeni, y.

η_i : i atomunun moleküler dinamik hücre eksenlerine göre konum bileşeni, z.

σ : Moleküler dinamik hücresinin yüzeylerini tanımlayan yüzey tensörü.

Π : Mikroskopik zor tensörü.

h : Moleküler dinamik hücre şeklini tanımlayan 3x3 lük bir matris.

s_i : i atomunun moleküler dinamik hücre eksenlerine göre konum vektörü.

fcc: Yüzey merkezli kübik örgü.

m_i : i atomunun kütlesi.

G : Metrik tensör ($G=h+h$).

$\text{Tr}(X)$: X matrisinin veya tensörünün izi.

F_i : i atomuna etkiyen kuvvet.

$\emptyset(r_{ij})$: itici etkileşimleri tanımlayan ikili etkileşme fonksiyonu,

$\rho(r)$: herhangi bir komşu atomun i koordinatlarındaki elektrostatik yük yoğunluğunu tanımlayan bir fonksiyon

$F_i(\overline{\rho_i})$: Gömme enerjisini tanımlayan bir fonksiyondur.

D_M : Potansiyel derinliği

α_M : potansiyel minimumundaki eğriligin ortalama değeri

R_M : Denge bağ uzaklığıdır.

r_{cut} : kesme mesafesi

F_e : boyutsuz bir ayar sabiti

α, β, γ : boyutsuz potansiyel parametreleridir

r_e : denge bag uzaklığı.

ρ_e : Denge yük yogunlugudur.

$H(x)$: Ünite step fonksiyonudur.

$\psi(x)$: Kesme fonksiyonu

$g(r)$: Radyal dagılım fonksiyonu.

KISALTMALAR LİSTESİ

PEF: Potansiyel Enerji Fonksiyonu
EAM: Gömülmüş Atom Metodu (Embedded Atom Method)
Cu: Bakır
Ni: Nikel
Au: Altın
Ag: Gümüş
RbCl: Rubidyum klorür
PSS: Periyodik Sınır Şartlı
PSSO: Periyodik Sınır Şartları Olmayan
MD: Moleküler Dinamik
MDH: Moleküler Dinamik Hücresi
RAJ: Robert A. Johnson
VC: Voter-Chen
LJ: Lennard- Jones
RDF: Radyal Dağılım Fonksiyonu.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANO YAPILI GEÇİŞ METALLERİNDE KATI-SIVI FAZ DÖNÜŞÜMLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİMİ

Özge ÖZTÜRK

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

2009, Sayfa:59

Bu tez çalışmasında, EAM üzerine kurulu MD benzetim yöntemi kullanılarak hacimli ve nano yapılu Cu, Ni ve Au geçiş metallerinin katı-sıvı ve sıvı-katı faz dönüşümleri incelenmiştir. Benzetim, üç temel doğrultu boyunca periyodik sınır şartlarını sağlayan fcc yapılu kübik bir hücrede $256 \leq N \leq 8788$ atom içeren sistemlerle başlatılarak gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber üç doğrultuda da periyodik sınır şartları olmayan nano topak halindeki metallerle de çalışılmıştır. RAJ potansiyel enerji fonksiyonu Au ve Cu için, VC potansiyel enerji fonksiyonu Ni için ve Mishin potansiyel enerji fonksiyonu da tekrar Cu için kullanılmıştır. Hareket denklemleri, tahmin-düzeltilme (Predictor-Corrector) algoritması kullanılarak sayısal olarak çözülmüştür. Değişik sıcaklıklarda sistemlerin faz geçiş süreci incelenmiştir. Elde edilen veriler mevcut literatürle karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Nano yapılar, geçiş metalleri, faz geçişi, (EAM) gömülmüş atom metodu, moleküler dinamik simülasyon.

SUMMARY

Master Thesis

Molecular Dynamic Simulation of Solid-Liquid Phase Transitions in Nano Structured Transition Metals

Özge ÖZTÜRK

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

2009, Page:59

In this work, we have performed solid-liquid and liquid-solid phase transitions of transition metals Cu, Ni and Au with bulk and nanostructured, using MD simulation method which was set on EAM (Embedded Atom Method). The simulation have been performed by starting with the systems that consist $256 \leq N \leq 8788$ atoms in a fcc structure cubic cell on which applied periodic boundry conditions along all the three directions. Nevertheless we have studied with nanocluster metals which don't have periodic boundary conditions in three directions. We used RAJ potential energy function for Au and Cu, VC potential energy function for Ni, Mishin potential energy function for Cu again. Motion equitions were numerically integrated by using Predictor-Corrector(gear-5) algorithm. Phase transitions of systems in different temperatures were analyzed. The computed data was compared with the existent literature.

Keywords: Nano structure, phase traslations, (EAM) Embedded Atom Method, Molecular Dynamic Simulation.

1. GİRİŞ

Hafif ve dayanıklı malzeme üretme çalışmalarının sonucunda ortaya çıkan nano teknoloji, günümüzde tıp bilimlerinden tekstile, otomotivden tarıma kadar çok geniş bir alanda uygulama imkânları bulmaktadır. Nano teknoloji, birkaç atomlu sistemlerden birkaç yüz bin atomlu sistemlere kadar olan tüm fiziksel yapıların incelenmesini ve kontrollü olarak üretimini kapsayan süreçleri içermektedir. Bununla birlikte, nano ölçekteki sistemlerin fiziksel davranışlarını anlamaya yönelik deneysel çalışmalar yapmak oldukça zordur. Bu alanda; bir nano sistemin, hem yapısal özelliklerinin hem de termodinamik parametrelerinin sistem hacmiyle ve şekliyle nasıl değişeceği, erime ve katılaşma kinetiklerinin makroskobik teorilere ne kadar uygun olacağı gibi üzerinde çalışılan pek çok fiziksel problem bulunmaktadır. Ayrıca, faz ve faz dönüşümü gibi makroskobik sistemler için kullanılan kavramların nano ölçekteki karşılıkları da tam olarak bulunmamaktadır.

Genel olarak, bir katının sıvı faza dönüşümünün atomik mekanizması ve bu dönüşümle ilişkili termodinamik parametrelerin hesaplanmasına yönelik makroskobik teoriler (Gibbs ve Helmholtz serbest enerji yaklaşımı, örgü dinamiği ve fonon etkileşimleri, potansiyel enerji yaklaşımları ve Landau-Ginzburg teorisi gibi) bulunmaktadır. Ancak, bir sistemdeki atom sayısının yüz binler seviyesine ya da altına düşmesi halinde sistemin yapısal kararlılığı ve erime davranışı, atom sayısına ve bu atomların bulundukları konumlara veya sistemin şekline bağlı olarak oldukça değişmektedir [1-6]. Bazen sisteme fazladan bir atomun eklenmesi sistemin erime sıcaklığını %10 değiştirebilmektedir [1]. Bu bölgede makroskobik teoriler çok sınırlı olarak kullanılabilmekte ve sistemin özelliklerine bağlı olarak çeşitli değişikliklerin yapılması gerekmektedir [2, 3]. Bu durum, sıvı fazdan çekirdeklenme ve büyüme ile meydana gelen katılaşma süreçlerini de bir hayli etkilemekte ve klasik katılaşma teorilerinin yeniden gözden geçirilmesini gerektirmektedir. Bu konuda son yıllarda yapılan çalışmalar şu şekilde sıralanabilir: Üç cisim etkileşmelerini dikkate alan ve kovalent bağlar için açığa bağımlı Stillinger-Weber tipi potansiyel enerji fonksiyonu kullanılarak silisyumun, periyodik sınır şartlı ve sınır şartsız çeşitli atom sayılarına sahip atomik topaklarının erime davranışlarının incelenmesi [4], 55 atom içeren Ag, Cu ve Au soy metal atomik topaklarının erime özelliklerinin Born-Mayer tipi potansiyel enerji fonksiyonlarının kullanıldığı moleküler dinamik (MD) benzetimleri ile incelenmesi [5], 256 ve 500 atom bulunduran RbCl ve RbCl alkali halid atomik topaklarının erime ve donma davranışlarının deneysel ve MD yöntemlerle incelenmesi [7], Ni nano topaklarının erime ve kristallenme davranışının kuantum Sutton-Chen tipi potansiyel enerji fonksiyonu ve moleküler dinamik benzetim yöntemleri kullanılarak incelenmesi [8], Cu nano topaklarının 140 ile 8628 atom için erime sıcaklıklarının tayini [9]. Ayrıca nano yapılar için kristal kararlılığı üzerine yapılmış ve yine moleküler dinamik

benzetimlerinden yararlanılan birkaç çalışma da bulunmaktadır [10-15]. Yapılan tüm bu çalışmalarda, nano sistemler ve atomik topaklar arasındaki farklılıkların ve her iki sistem grubunda da faz ve faz dönüşümü kavramlarının net olarak ortaya konulmadığı görülmektedir.

Moleküler dinamik benzetimi, atomlar arasındaki fiziksel etkileşmelerin potansiyel enerji fonksiyonları ile modellendiği ve sistemin faz uzayındaki yörüngesini elde etmeyi amaçlayan önemli bir hesaplama yöntemidir. Bu yöntemde, potansiyel enerji fonksiyonunun gradyentinden elde edilen atomlararası kuvvetler yardımıyla atomların hareket denklemleri sayısal olarak çözülür. Bu nedenle, hesaplamaların doğruluğu potansiyel enerji fonksiyonunun seçimine büyük ölçüde duyarlıdır. Literatürde, metalik sistemlerin hem kristal yapılarını hem de sıvı yapılarını tanımlayabilen birkaç etkileşme fonksiyonu bulunmaktadır [16]. Bunlardan en yaygın olanı, Gömülmüş Atom Metodudur (Embedded Atom Method - EAM). EAM fonksiyonları üzerine kurulu MD benzetim çalışmalarından deneysel gözlemlerle tutarlı sonuçların elde edildiği bilinmektedir [17-20].

Bu tez çalışmasında, MD benzetim yöntemi kullanılarak, atomlar arasındaki fiziksel etkileşmeler, çok cisim etkileşmelerini dikkate alan Ni için; Voter-Chen (VC EAM), Cu için; hem Johnson (RAJ EAM) hem de Mishin (Mishin EAM), Au için Johnson (RAJ EAM) tipi gömülmüş atom metodu kullanılarak modellenmiştir. Au, Cu ve Ni modellerinin 10000 den az atom bulunduran hacimli ve nano yapılarının katı-sıvı ve sıvı-katı faz dönüşümleri incelenmiştir. İncelemelerde termodinamik değişkenlerden ve yapısal değişkenlerden yararlanılmıştır. Termodinamik değişkenlerin atom sayısına bağlı değişimleri tartışılmıştır. Elde edilen bulguların literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür.

2. NANO YAPILAR ve FAZ GEÇİŞLERİ

Nano yapılar temel olarak iki farklı grupta değerlendirilmektedir: Birincisi, hacimli sistemlerin içinde farklı faz bölgeleri biçiminde bulunan yapılar, diğeri ise yalıtılmış sistemler olarak düşünülen ve atomik topaklardan meydana gelen oluşumlardır. Bununla birlikte, atomik topakların, özellikle sıvı veya gaz fazları içinde ve katı yapılar içinde çökelti yapıları olarak birbirleriyle ve çevresiyle etkileşim içinde bulunmaları da mümkündür. Atomik topaklar, farklı şartlar altında bir arada tutulan atom ya da molekül topluluğu olmakla beraber, hacimli maddeler ve küçük moleküller arasında bir köprü görevi yapan atom grupları şeklinde tanımlanabilir. Ayrıca, topaklar sıcaklık, basınç, hacim gibi dış koşullar altında farklı davranışlar gösterebilirler [21-23].

Nano-yapılı malzemeler, boyutlarına ve şekillerine göre dört kategoride sınıflandırılmıştır: *i* - nano topak, *ii* - çok katmanlı, *iii*- nano taneli katmanlar, *iv* - eş boyutlu katılar. Sınıflandırma, 500 nm tane büyüklüklü malzemeler ve 100-200 nm civarında nano-taneli malzemeler olmak üzere, tane büyüklüğü dikkate alınarak yapılabilir. Kristalleştirilmiş nano-malzemelerin sınıflandırılması amorf katılardan daha kolay olabilir [11].

Makroskobik bir fiziksel sistemde faz kavramı en genel olarak; nispeten düzenli kimyasal kompozisyona ve fiziksel özelliklere, başlıca yoğunluk, kristal yapı, kırılma indisi, difüzyon sabiti, ısı kapasitesi ve termodinamik denge halinde yeniden oluşturulabilir homojenliğe sahip durumlar takımı şeklinde ifade edilir [3]. Kısaca faz, yapı veya bileşim bakımından maddenin diğer bölgelerinden farklı bir bölgesi anlamına gelir. Faz geçişlerinin örnekleri, erime (katıdan sıvıya), donma (sıvıdan katıya), kaynama (sıvıdan gaza), yoğunlaşma (gazdan sıvıya) ve süblimleşme (katıdan gaza) şeklinde verilebilir. Başka bir örnek çok şekilliliktir (polymorphism): bir madde, biri diğerine benzemeyen tek tip kristal yapıda olan çeşitli katı fazlar bulundurabilir.

Hacimli (bulk) maddenin fazları ve faz dönüşümleri, özellikle atomik ve moleküler topaklar başta olmak üzere küçük sistemlerin fazları ve faz benzeri oluşumlarından birkaç önemli açıdan farklıdır. Bununla birlikte, bu farklılıkları anlamak, küçük sistemlerin davranışını derinlemesine anlamanın yanı sıra hacimli sistemlerin doğasını da derinlemesine anlamayı sağlar. Küçük sistemler, makroskobik sistemlerde görülmeyen tarzda büyük fiziksel dalgalanmalar, sistem büyüklüğüne bağlı davranışlar ve dinamik faz dengesi sergiler. Bu bölgede Gibbs faz kuralı uygulanabilirliğini yitirir, birinci derece ve ikinci derece geçişler arasındaki ayrım sistem büyüklüğüne bağlılık gösterir ve termodinamik açıdan en kararlı olmayan (azınlık popülasyonları gibi) denge fazları görülebilir [3].

Gerçek sistemler sayılabilir parçacıklardan oluşmasına rağmen sistemlerdeki termodinamik dalgalanmalar nedeniyle çeşitli fazlar oluştururlar. Bir faz geçişinden

uzakta, bu dalgalanmalar önemsizdir, fakat sistem faz dönüşümüne yaklaşırsa dalgalanmalar boyca (yani uzay genişlemesi) büyümeye başlar. İdeal geçiş noktasında bunların boyları teorik olarak sonsuz olacaktır. Fakat o kadar büyümeden önce dalgalanmalar ancak sistemin büyüklüğü kadar artabilir. Bu davranış biçiminde, “sonlu sistem” etkileri devreye girer ve sistem davranışı doğru olarak öngörülemez. Böylece, gerçek sistemdeki fazlar, faz geçişlerinden uzakta iyi tanımlanır ve ne kadar uzakta olduğu sistem büyüklüğüne bağlıdır. Numune ölçüleri küçüldükçe bu tanımlamayı yapmak zorlaşır.

Faz, faz dönüşümü veya faz kararlılığı gibi kavramların açıklanmasında serbest enerji kavramından yararlanmak tanımlamaları oldukça basitleştirir. Bu amaçla kullanılan en yaygın serbest enerji terimi Gibbs enerjisidir [21]:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

Burada H entalpi, T mutlak sıcaklık ve S sistemin entropisi olarak ifade edilir. Entalpi $H=E+PV$ ile verilip, E sistemin iç enerjisi, P basıncı, V hacmi gösterir. İç enerji, sistem içerisindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Katı veya sıvılarda kinetik enerji, atomik ötelenme ve dönme hareketleri sonucu ortaya çıkarken, potansiyel enerjinin kaynağı olarak, sistem içerisindeki atomlararası bağlar ve çeşitli elektronik etkileşimler gösterilebilir. Eğer bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelirse, sistemde iç enerji değişimine bağlı olarak ısı soğurulur veya atılır. Bu durum, sistemin hacim değişimine bağlı olarak bir PV terimi ile açıklanır. Katı ve sıvılardaki faz yoğunluğu ile ilgilenildiğinde, PV teriminin genellikle çok küçük olması nedeniyle $H \cong E$ kabul edilebilir. (2.1) Bağlantısındaki diğer bir nicelik entropi (S) olup, sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olarak tanımlanır [22].

Kapalı bir sistemde sabit sıcaklık ve sabit basınçta klasik termodinamik kanunlarının sonuçları önemlidir. Eğer sistem olası en düşük Gibbs serbest enerjisi değerine sahip ise kararlı bir yapıya sahiptir ve bu sistem dengede kalır: $dG=0$. Böylece, düşük sıcaklıklarda katı fazlar en kararlı duruma gelirler ve atomlar kuvvetlice bağlanırlar, dolayısıyla iç enerjileri (entalpileri) oldukça düşüktür. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda $-TS$ terimi etkili olur ve atomik hareket serbestliği büyük olan fazlar (sıvılar v Faz diyagramı, bir malzemenin sıcaklık, basınç ve element oranı gibi değişkenlere bağlı olarak sistemde hangi fazların bulunduğunu gösteren diyagramlardır. Faz çizgilerinin çoğu denge koşullarına göre çizilmiştir. Bir maddenin denge davranışını göstermenin en genel yolu, maddenin sahip olduğu enerjinin değişen şartlar altında tanımlanmasıdır. Böylece, faz diyagramlarının teorik olarak çizilmesinde sistem enerjisinin hesaplanması önemli bir rol oynar.

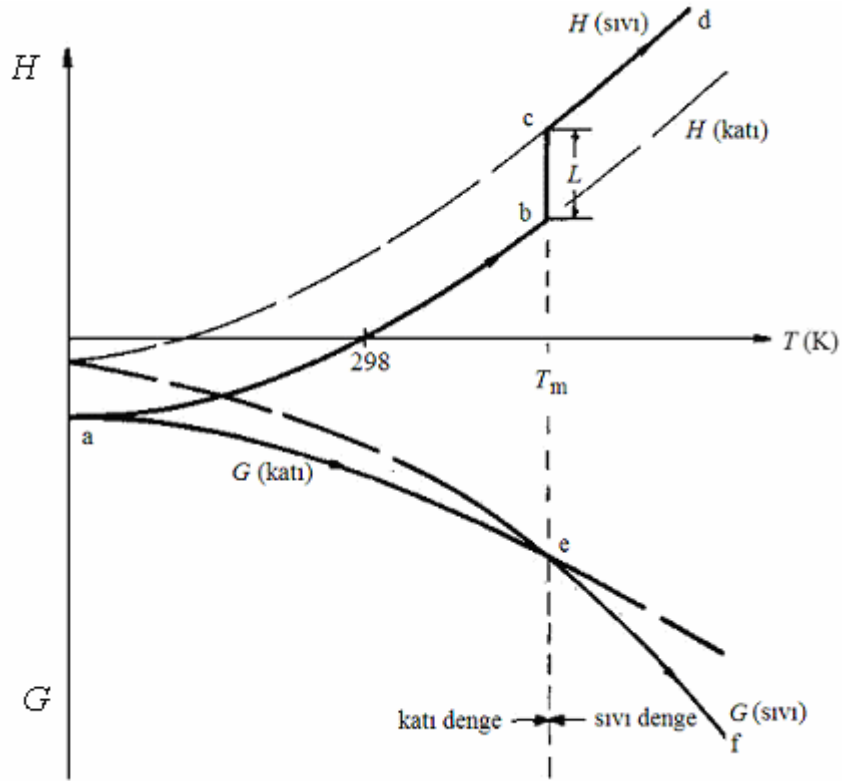
Katı ve sıvı fazların durumlarına bağlı olarak serbest enerji eğrileri Şekil 2.1 de gösterilmiştir. Bütün sıcaklıklarda, sıvılar katılara göre daha yüksek entalpiye sahiptir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda $G^{Sıvı} > G^{Katı}$ olduğu gözlenir. Sıcaklık erime sıcaklığına (T_m) doğru düşürüldüğünde katı faz daha düşük Gibbs serbest enerjisine sahip olur. T_m sıcaklığında her iki fazda aynı G değerine sahiptir. Dolayısıyla katı ve sıvının her ikisi de denge durumundadır.

Maddelerin öz ısıları faz dönüşümü bölgelerinde önemli ölçüde değişimler sergiler ve bu kolayca ölçülebilir. Öz ısı, maddenin sıcaklığının 1K yükseltilmesi için gerekli olan ısı miktarıdır. Bu kavram, sabit basınçta C_p ile gösterilir:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.2)$$

Böylece, T ile C_p değişiminden T ile H değişimi hakkında bilgi elde edilebilir. Entalpiyi sıcaklığın fonksiyonu olarak yazmak için (2.2) bağıntısının integrali alınabilir:

$$H = \int_{298}^T C_p dT \quad (2.3)$$



Şekil 2.1 Saf bir metalde entalpi ve serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi. L latent ısıdır [21].

2.1 Nano Yapıların Fiziksel Özellikleri

Nano yapıların hemen hemen bütün fiziksel özellikleri, yüzey/hacim oranlarının büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Bu durum, yüzey ve hacmin karşılıklı etkileşimini çalışmak için eşsiz bir fırsat sağlar. Ayrıca, sonlu büyüklükleri nedeniyle kesikli bir spektroskopi gösterebilirler. Atom çekirdekleri de kesikli spektroskopiye sahip sonlu kuantum sistemlerdir ve bu ortak özellik pek çok nükleer fizikçiyi atomik topakları çalışmaya çeker. Femtometre ölçeğindeki problemler için iyi bilinen teorik teknikler de nanometre ölçeğinde değer kazanır. Atomik topaklar ile çalışmak, çekirdek ile çalışmaktan daha temiz ve daha düşük enerjili deney sistemleri gerektirdiğinden, topaklar üzerinde çözülecek çeşitli problemlerin cevaplarının nükleer fizikte de kullanılması mümkün olabilecektir. Bu bakış açısından bakılarak günümüzde çalışmaları devam eden bazı özel soruları şöyle sıralayabiliriz [24]:

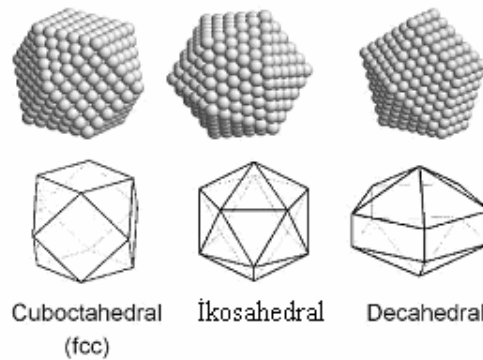
- Atomik topakların özellikleri elektron yerelliğinin bozulması (delocalization) ile nasıl etkilenir? Kuantum mekaniksel tek parçacık serbestlik derecesi, hem topaklarda hem de çekirdekte sihirli sayıların ve kabuk yapısının oluşmasının kaynağı olarak bilinir. Yalıtkan-metal geçişi, bu tür sistemlerde çalışılan diğer bir konudur. Bu geçiş, hacimli maddede meydana geldiği şartlar altında hemen hemen her zaman aynı biçimde oluşurken, küçük sistemlerin bu tür özellikleri aynı büyüklük, sıcaklık veya alanda oluşmaz, yerellik bozulmasının etkileri çok daha fazla görülür. Sonlu sıcaklık ve atomların paketlenme biçimiyle uyarılan şekil dalgalanmaları da bu konuyu etkileyen önemli faktörlerdir.
- Atomik topakların temel uyarımlarının ortak serbestlik dereceleri nelerdir? Elektron-elektron etkileşimleri henüz çözülmemiştir.
- Bir sistem topak ölçülerine küçültüldüğünde, hacimli sistemlerde görülen faz dönüşümlerinin doğası nasıl etkilenir? Sonlu büyüklükteki sistemler de erir veya manyetik maddelerde olduğu gibi Curie sıcaklığına sahiptir. Teoride, topaklar faz dönüşümü gibi etkiler gösterebilir ve katı ile sıvının birlikte bulunduğu sonlu bir sıcaklık ve basınç bandına sahip olabilir. Ancak bu özellikler ile dalgalanmalar arasındaki ilişkiler nelerdir? Bu ilginç özelliklerin sadece bazıları için dolaylı deneysel sonuçlar bulunmaktadır. Atomik ve moleküler topaklar, kristal oluşumları ve protein katmanlarının araştırılmasında ve cam oluşumu ya da yapı araştırmalarına yol açan mikroskobik faktörleri sağlayan önemli bir araçtır.
- Topak geometrisini ne belirler? Alkali metal topaklarındaki küresel kabukların varlığı, elektron yerellinin bozulması nedeniyle, sistemi özel elektron sayıları için küresel geometrilere zorlaması bakımından çok önemli olabileceğini ortaya koyar. Ancak bunun dışında pek çok olasılık mevcuttur. Asal gazların Lennard-Jones sistemi için,

sonlu sistemlerde mümkün en yüksek simetriye sahip yapının ikosahedral şekli olacağı görülür. Topakların amorf fazlarının olabirirliğı ve bunların termal kararlılıkları, faz dönüşümü çalışmalarında en çok ilgiyi çeken konulardır. Bu çalışmalarda kritik parametreleri belirleme yolları, faz dönüşümü çalışmalarının can alıcı noktasını oluşturur.

- Atom-topak, topak-topak, elektron-topak ve topak yüzey etkileşimleri hem deneysel hem de teorik olarak çalışılan önemli konulardır. Sonlu sistemlerde, yüzey-hacim oranının fonksiyonu olarak ayrıştırılabilecek özel faz dönüşümleri var mıdır? Buharlaşıma, parçalara ayrılma (fragmentation) ve bölünme (fission) konuları topak fiziğinde hala önemli konular arasında yer almaktadır.

Makroskobik dünyada bir malzemenin fiziksel özellikleri numune büyüklüğünden bağımsızdır. Fakat numune büyüklüğü yeterince küçültüldüğünde atomik topağın özellikleri hacimli numunenin özelliklerinden oldukça farklı hale gelir. Numune büyüklüğüne bağlı bu değişim/geçiş son yılların önemli bir araştırma konusudur. Bu konudaki bütün gayretlerin ortak problemi nano metre boyutlu atomik topakların yapılarının belirlenmesidir.

Hacimli kristallerde yapı, örgünün periyodikliği ile karakterize edilirken birkaç yüz atomlu topaklarda öteleme simetrisi gerekli değildir. Bu tür topaklarda, yüzeydeki atomların büyük bir bölümü parçacıkların toplam enerjisine hayati katkıda bulunur. Bir topağın yüzeyi üzerindeki atomların enerji bakımından uygun yerleşme çabası iç bölgedeki atomların yeniden yapılanmasına yol açabilir. Böylece topaklar, hacimli numunelerdeki fcc ve benzeri türden yapılar yerine, hacimli numunelerdeki yasaklanmış yeni atomik düzenlemeleri tercih edebilir. Sonuçta küçük topaklar beş-katlı (five-fold) simetri eksenlerine sahip yapılar (ikosahedral ve decahedral yapılar) ve düzensiz atomik boşluklar oluşturur. Şekil 2.2 de, hacimli yapıları fcc olan küçük numuneler için gözlenmiş üç tipik yapı görülmektedir [25].



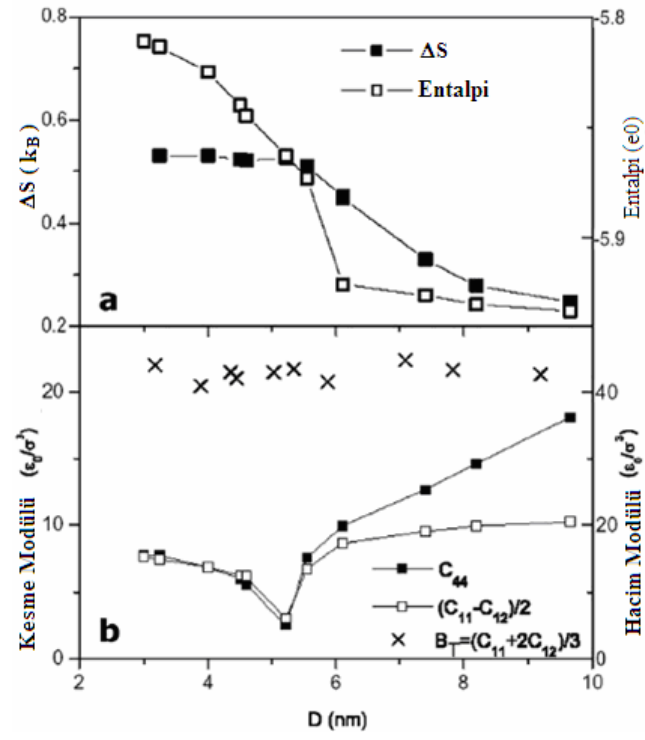
Şekil 2.2 Hacimli yapıları fcc olan küçük numuneler için gözlenmiş üç tipik yapı görülmektedir [25].

Nano boyutlu numunelerdeki bu tür yapıların nasıl çekirdeklendiği ve büyüdüğü, bu tür yapılara peş peşe atomlar eklendikçe büyüme esnasında bir yapıdan diğer bir yapıya nasıl dönüştüğü, hangi ölçülerde hacimli numune özelliklerini kazandıkları gibi sorular henüz çözülmemiştir. Nano teknolojiye ilerleme sağlanması için bu soruların mutlaka cevaplanması gerekmektedir. Bütün toprak özelliklerinin belirlenmesinde yapının tanımlanması oldukça önemlidir.

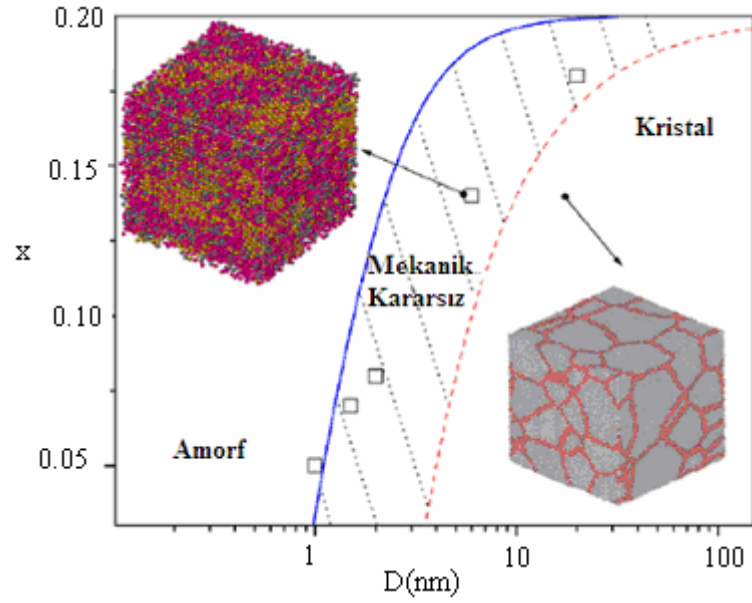
Nano kristallerin kohesif enerjisinin ilk deneysel değerleri Mo (Molibden) ve W (Tungsten) nano-parçacıkların oksidasyon entalpisi ölçümlerinde belirlenmiştir [6, 28]. Mo ve W nano-parçacıklarının ölçülen kohesif enerji değerleri hacimli Mo ve W değerlerinden düşüktür. Ayrıca, yalıtılmış ve durgun nano-parçacıkların erime sıcaklığının, parça büyüklüğünün azalması ile azaldığı da belirtilmiştir [6]. Nano kristallerin kararsızlığını ifade eden kritik bir büyüklükten sonra numune hacimde meydana gelen artış kohesif enerjinin azalmasına neden olmaktadır. Bu eğilim, küçük numunelerde yüzey atomlarının daha düşük koordinasyon sayısı ve dolayısıyla nano kristallerin toplam kohesif enerjisinin büyük oranda yüzey atomlarının davranışıyla belirlenmesi sonucunda sahip olunan bir özelliktir [28].

Nano kristallerde kristal kararlılığı üzerine yapılan bir çalışmada, model sistemdeki tanelerin ortalama büyüklüğüne bağlı olarak entropi, entalpi, kesme modülü ve hacim modülü değişimleri de Şekil 2.3 de görülmektedir. Burada, tane büyüklüğünün yaklaşık 6nm değerine düşürülmesi halinde nano kristallerin kararsız hale geldiği, 5nm civarında kesme ve hacim modülü değerlerinde bir minimum olduğu ve tanelerin daha da küçültülmesi halinde tamamen farklı bir yapının, yani amorf yapının olduğu anlaşılmaktadır [12]. Sabit sıcaklık ve basınçta MD hesaplamalarıyla yapılan bu çalışmaya göre, hacimli numunelerde görülmeyecek, sistemdeki atom sayısının değişmesine bağlı olarak yapısal kararsızlıkların görülebileceği ve böylece faz dönüşümlerine farklı bir bakış açısının getirilebileceği anlaşılmaktadır.

Çeşitli benzetim çalışmalarının ve teorik çalışmaların sonuçlarının analizi nano kristal yapıların kararlılıklarının boyutları ile ilişkili olduğu ve kritik bir büyüklük değerinin altında nano kristal yapıların amorflaşma eğiliminde olduğu belirlenmiştir [12]. Bu tip kararsızlıklarda tane sınırlarında bulunan yapısal düzensizliklerin ve tane içindeki safsızlıkların yol açtığı homojen olmayan zorlanma alanlarının etkili olduğu belirtilmektedir. Kararsızlığı veya kristal-cam geçişini tanımlayan bir faz diyagramı, bu iki tip düzensizliğe ve bunların birbirleri ile etkileşmesi temeli üzerine kurulu Landau-Ginzburg teorisi kullanılarak çizilmiştir (Şekil 2.4). Bu faz diyagramından, ortalama kritik tane büyüklüğünün safsızlık oranına bağlı olarak birkaç nano metreden birkaç on nano metreye kadar değiştiği görülmektedir [12].



Şekil 2.3 Nano kristal tanelere sahip bir sistemde tane büyüklüğüne bağlı olarak termodinamik parametrelerin değişimi [12].



Şekil 2.4 Nano kristallerde kararsızlığın safsızlık oranı ile değişimi [12].

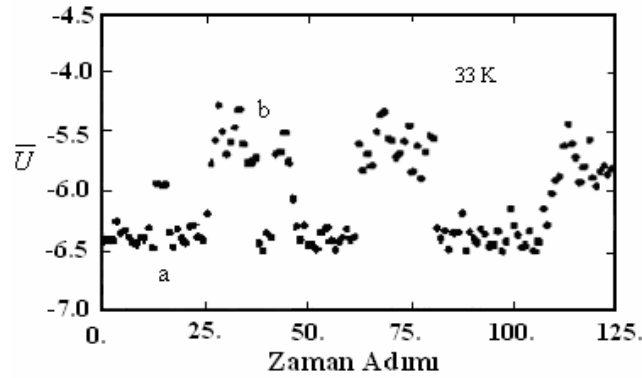
2.2 Nano Yapılarda ve Atomik Topaklarda Faz Geçişleri

Makroskobik sistemler için “Faz” kavramı kesin olarak kullanılabilir ise de küçük sistemler için kesinliğini yitirir. Fakat küçük sistemlerin faz davranışının anlaşılması, hacimli sistemlerin fazlarına daha iyi bakmayı sağlar. Ayrıca, hacimli sistemler için mümkün olmayan fakat küçük sistemlerde gözlenebilen davranış türlerinin tanımlanmasında yeni yollar açar. Bu yüzden, küçük sistemler için “faz” kavramını kullanmaya devam ederiz. Küçük sistemlerin fazlarını tanımlamak için, makroskobik sistemler için kullanılanla aynı dili kullanırız, fakat bazen ortak terimlerin anlamının hacimli madde düşüncesindekinden farklı olduğunu görürüz. Küçük sistem fazının temel olarak isimlendirilmesinde (yani, sıvı, cam veya düzenli bir katı olarak), sistemin aynı yapı tipine veya aynı dinamik özelliklere sahip olduğu durumlarda dengede kaldığı süreyi dikkate almak oldukça yararlıdır. Sıvı topaklarının atomları zaman içinde farklı kare ortalama yerdeğiştirme değerlerine sahiptir. Bu durum, hacimli sıvı içinde atomların difüzyon hareketini belirlememizi sağlar; bir katı topağın atomları, tıpkı hacimli katının atomlarının yaptığı gibi, çok daha uzun süre belirli bölgelerde belirli sabit radyal hareketlerde bulunur. Fakat hemen şu ayrım yapılabilir: kesinlikle katı olarak tanımlayacağımız küçük topaklar hacimli maddeler için mümkün olmayan yapılara sahiptir. En temel örnek, birkaç yüz veya daha az atomlu pek çok topak türünün sergilediği ikosahedral yapıdır. Tabii ki, bir örgüye uygun olmayan Penrose yapısına sahip katılar gibi, bir polihedraller topluluğundan oluşmuş hacimli katı bulmak zordur, fakat bazı topaklar için polihedral yapılar kesinlikle onların en düşük enerjili formlarıdır [3]. Kristal katılar ile amorf katılar arasında gözlenen en önemli farklılıklardan biri de, kristal olanların sabit sıcaklıkta erimeleri, amorf olanların ise belli bir sıcaklık aralığında gitgide yumuşayarak akıcılık kazanmalarıdır.

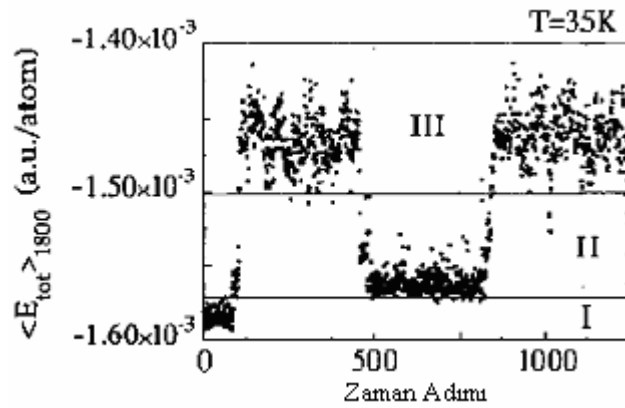
Atomik topakları hacimli yapılarından ayıran en açık özelliklerinden birisi en düşük enerjili durumlarının yapılarıdır. Asal gaz ve metal topakları da örgülerden ziyade polihedral üzerine kurulu yapılara sahiptir. En yaygın olan yapı ikosahedrondur. Kapalı ikosahedral yörüngelere sahip yapılar özel olarak kararlıdır ve “sihirli sayılar” a karşılık geldiği söylenir [3]. Tipik olarak, sihirli sayılardan bir fazla (büyük topaklar için bir kaç) atomlu topaklar atom veya atomlarını kolayca kaybedebilir. Bunlar, kararlılığı geometrik yapılardan kaynaklanan topaklardır; başka bir kapalı yörünge kararlılık çeşidi elektron yörüngeleri ile ilişkili olandır. Metal topakları için bu kararlılık elektronik yörünge yapısına bağlı olarak topağı baştanbaşa dolaşacak valans elektronlarının yeteneği ile yakından ilişkilidir. Yapısal anlamda sihirli sayılarda atom bulunduran atomik topaklar, birkaç veya daha fazla sayıda atom bulunduran topaklarınkinden yüksek erime sıcaklığına sahiptirler [3].

Katı ve sıvı fazlar arasındaki dinamik denge moleküler dinamik benzetimlerinde çok açıktır. Onlarca veya daha fazla atomlu pek çok topak, bir fazda bulunurken çok çabuk diğer bir faza geçerek ve o fazla ilişkili özellikleri açık olarak gösterecek kadar uzun süre o fazda kalarak bu davranışı sergiler. Ar₁₃ izotermal benzetimi için bir örnek Şekil 2.5 de görülür; 3fs lik 1800 adım üzerinden ortalaması alınmış potansiyel enerji zamanın fonksiyonu olarak çizilmiştir, böylece düşük potansiyelli katı ve yüksek potansiyelli sıvı arasındaki birkaç adımda gerçekleşen geçiş görülebilir [3].

Şekil 2.6, moleküler dinamik yardımıyla yapılan sabit sıcaklık Ar₅₅ benzetimi için, üç faza karşılık gelen üç kararlılık bölgesinin görülebildiği T=35K sabit sıcaklıkta faz birlikteliği aralığının zamanla değişimini gösterir. Bu üç faz, en düşük enerjili katı, daha yüksek toplam ortalama enerjili sıvı ve ilk gözlemlendiği zaman verilen isimle “erimiş yüzey – surface-melted” oluşumudur. Genellikle kullanılan tanımlamalar, bu fazda iç bölgedeki yörüngelerin oldukça kararlı ve katı görünümlü olduğunu, fakat dış tabakanın dağınık yapıya ve gelişigüzeğe sahip olduğunu açıkça ortaya koyar.

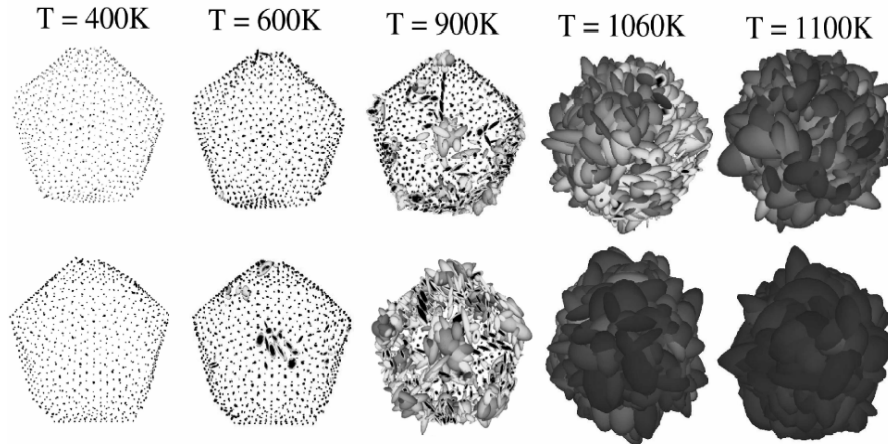


Şekil 2.5 13 argon atomlu bir topağın potansiyel enerjisinin zamanla değişimi [3].

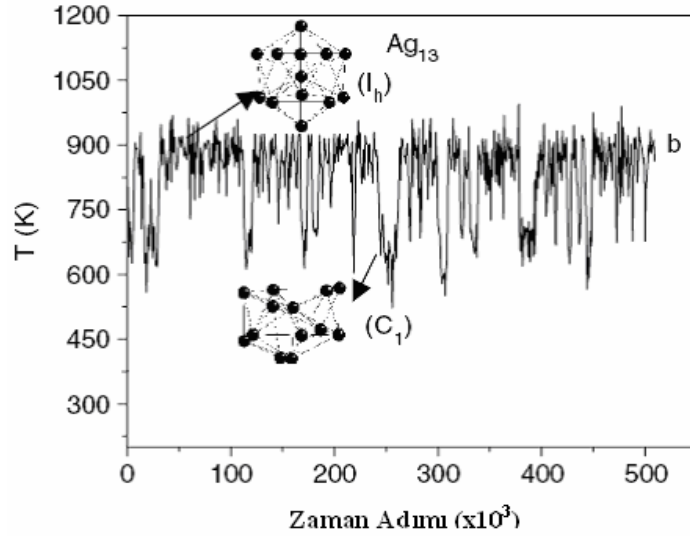


Şekil 2.6 Üç kararlı faz arasında dinamik dengenin bulunduğu bir sıcaklıkta moleküler dinamik ile benzetimi yapılmış 55 argon atomlu bir topağın toplam enerjisinin zamanla değişimi [3].

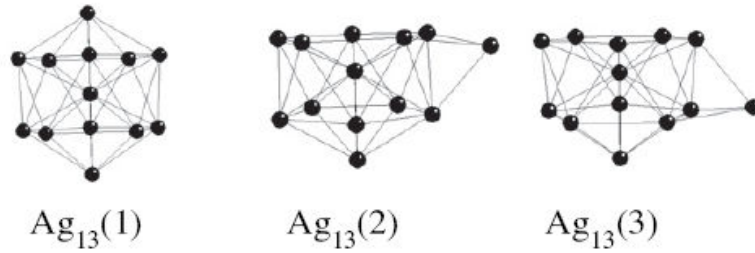
Yüzey erimesi olarak ifade edilen bu durumda dış yörünge atomlarının çoğu anharmonik hareketler yapar ve büyük genliklere sahip olduklarında hareketlerinin genellikle polihedral yapı civarında toplu salınımlar şeklinde oluştuğu görülür. Fakat yüzey atomlarının bir kısmı, Şekil 2.7 de görüldüğü gibi, (çeşitli büyüklükteki topaklar için kabaca 30 da biri) birbirlerine bağlılığını koruyarak topağın dışı civarına doğru “dalgalanma”ya sevk edilir. Bu “*dalgalanıcılar*”, ortalama kare yerdeğiştirme gibi sayısal hesaplamalarda açıkça görülen başıboş hareketlerden sorumludur. Yüzey atomları, her birkaç bin salınımda bir dalgalanıcılar ile yer değiştirir, böylece tam değişim permütasyon simetrisi er geç bütün yüzey atomları arasında kurulur. Böylece, topakların, *belirli bir sıcaklık ve basınç aralığında denge durumunda iki fazdan fazlasını sergileyebileceği* açıklanabilir [3]. Gümüşün çeşitli sayılarda atomlar bulunduran topaklarının izomerlerinin araştırılması amacıyla yapılan bir çalışmada benzer bir sonuç elde edilmiştir [29]. Moleküler dinamik benzetim yöntemlerinin kullanıldığı bu çalışmada, Ag_{13} atomik topağının yaklaşık 850K sıcaklıkta 5×10^5 moleküler dinamik integrasyon adımı süresince bekletilmesi esnasında iki farklı Ag_{13} izomerlerinin çeşitli zaman aralıklarında dinamik dengede görüldüğü ifade edilmektedir (Şekil 2.8). Aynı çalışmada Ag_{13} için elde edilen en düşük enerjili 3 izomerin yapısal görüntüsü Şekil 2.9 da görülmektedir.



Şekil 2.7 Yüzey dalgalanıcı atomlarının yörüngeleri [30].



Şekil 2.8 Ag_{13} atomik topağının moleküler dinamik benzetiminde izomer değişimleri [29].



Şekil 2.9 Ag_{13} için elde edilen en düşük enerjili 3 izomerin yapısal görüntüsü [29].

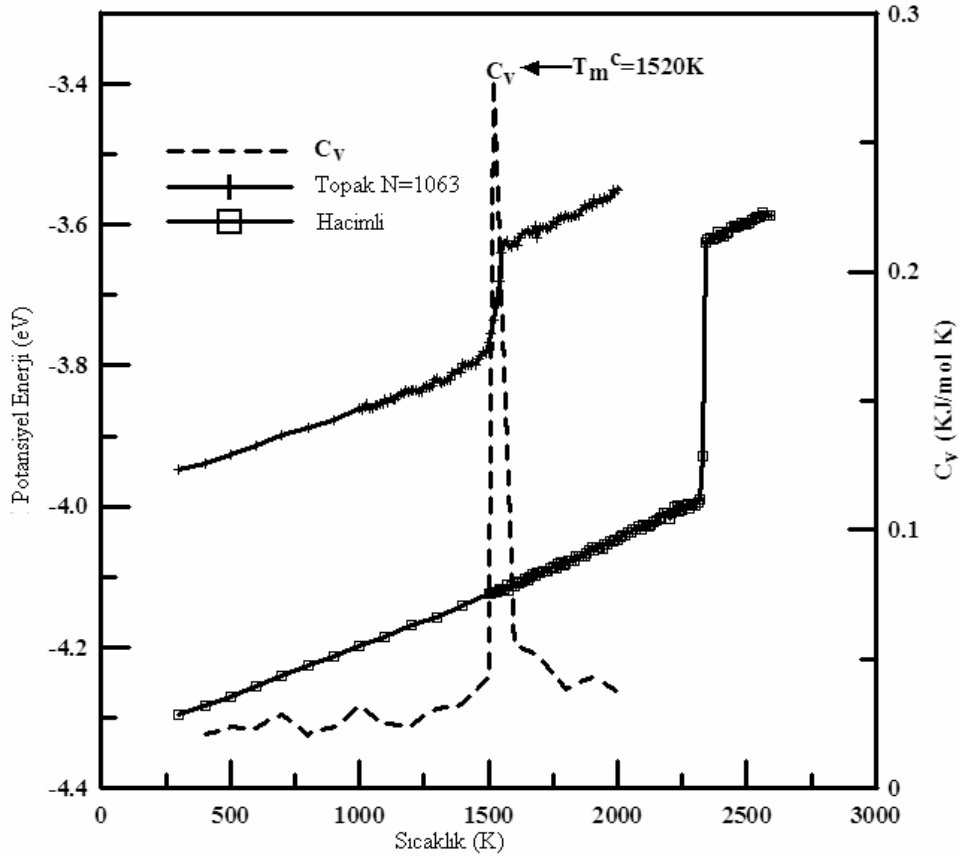
2.2.1. Nano yapıların ve atomik topakların erime davranışı

Fang ve Weng [4] maksimum 9041 atom içeren nano yapıları silisyum topakları üzerine yaptıkları çalışmada, MD benzetimleri kullanarak farklı boyutlardaki topakların yapısal karakteristiklerini farklı sistem sıcaklıklarında incelemiştir. Bu çalışmada, erime noktasına yakın bölgelerde sıcaklık değişim aralığı $\Delta T=10K$ alınmış ve dengeleme süresi $dt=20ps$ olarak seçilmiştir. Böylece $\Delta T/dt=0,5Kps^{-1}$ sabit bir ısıtma oranı korunmuştur. Şekil 2.10 da ısıtma işlemi boyunca artan sıcaklık, 1063 atomlu silisyum sisteminin potansiyel enerjisindeki değişimi göstermektedir. Erime geçişi, enerjideki ani artış ile açık bir şekilde gösterilmektedir. Erime sıcaklığının belirlenmesinde ısı kapasitesinden yararlanılmıştır. Erime noktası, ısı kapasitesinin maksimum değere ulaştığı yerdeki sıcaklık olarak belirlenmiştir. Buna göre

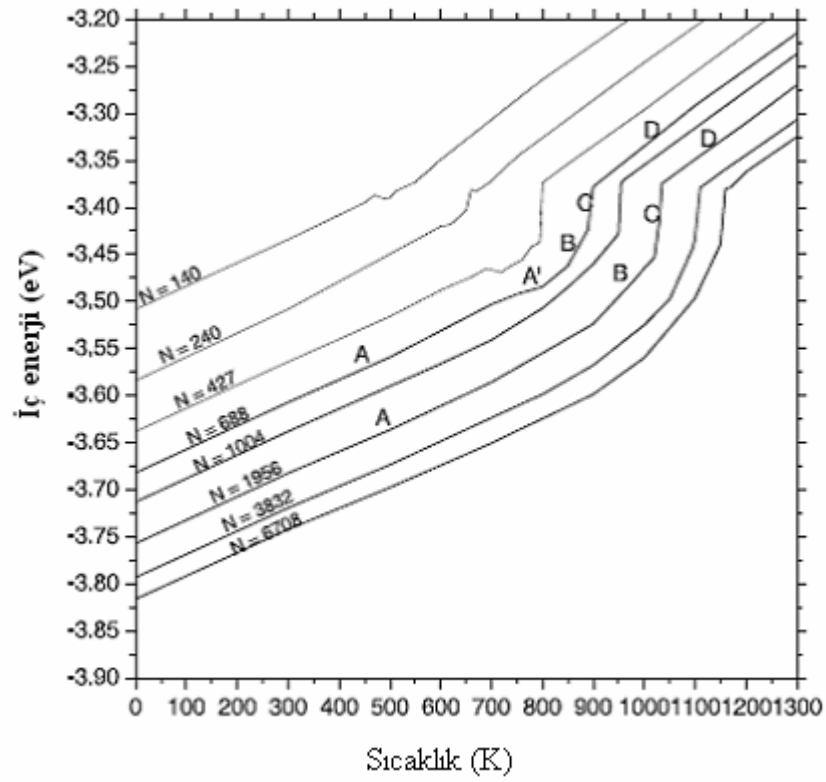
silisyum topağın erime sıcaklığı 1520 K dir. Homojen erime geçişi $T=2340$ K sıcaklıkta meydana gelmiştir. Bu, saf silisyumun deneysel $T_m=1683$ K lik erime sıcaklığından 657 K yüksektir. Buradan, nano topakların erimesinin heterojen bir işlem olduğu ileri sürülmüştür [4].

140 ile 6708 arasında değişen atom sayısına sahip Au topakları üzerine moleküler dinamik yöntemleri kullanılarak yapılan bir başka çalışmada, Au topaklarının iç enerji ve erime sıcaklığının topağın büyüklüğüne bağlılığı incelenmiştir [18]. Bu çalışma sonucu atom sayısı artan topağın erime sıcaklığının da arttığı gözlenmiştir. Çalışma sonucu Şekil 2.11 de verilen grafik elde edilmiş ve tam olarak erime sıcaklıkları Tablo 2.1 de verilmiştir.

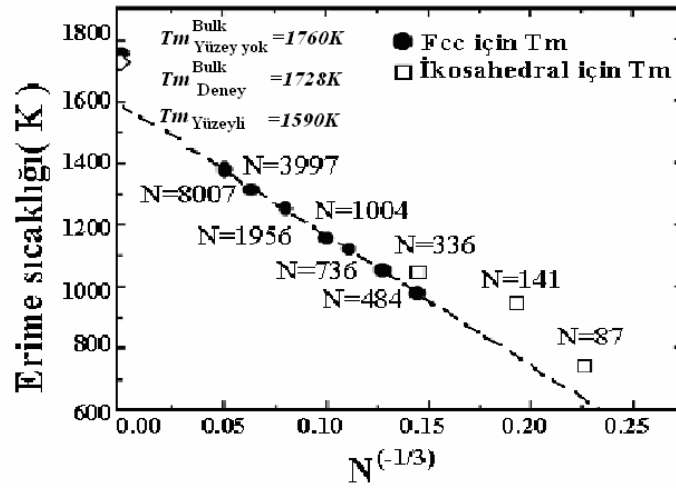
Nano kümelerin büyüklüğüne bağlı erime sıcaklığı değişimi Şekil 2.12 de verilmiştir. Bu şekilde, Ni küme büyüklükleri $N^{-1/3}$ ile ifade edildiğinde erime sıcaklığının lineer değiştiği görülür. Sonlu topaklar için grafikten tahmin edilen sonuçlar 1590 K dir ve bu değer 1760 K lik deneysel değerın altındadır. Bu kısmen böyledir, çünkü sonlu küme hesaplamaları serbest yüzeye sahiptir. Oysa hacimli hesaplamalar serbest yüzeylere sahip değildir. $N=336$ (ikosaedral), $N=141$ ve $N=87$ için erime sıcaklıkları lineer eğriden elde edilen T_m değerinden daha yüksektir [8].



Şekil 2 .10 Silisyum topaklarının sıcaklık, potansiyel enerji ve ısı kapasitesi eğrisi [4].



Şekil 2.11 140, 240, 427, 688, 1004, 1956, 3832 ve 6708 atom kapsayan Au topakları için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak iç enerjinin sıcaklıkla değişimi [18].



Şekil 2.12 Nano topak büyüklüğüne bağlı olarak erime sıcaklığı [8].

Tablo 2.1 Çeşitli Au topaklarının atom sayısına karşılık erime sıcaklığının değişimi [18].

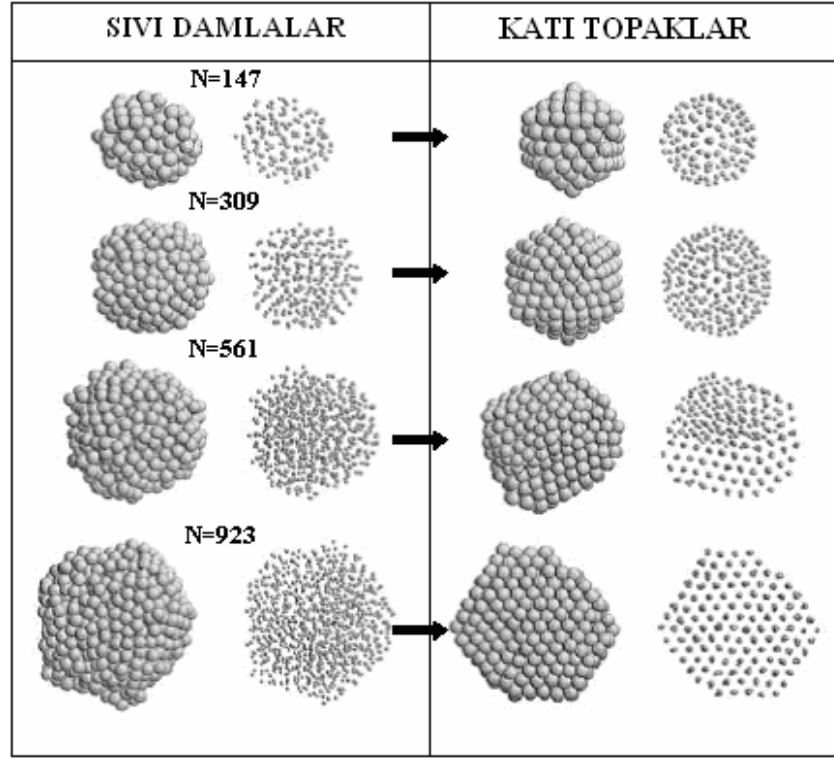
Atom sayısı	Çap (nm)	T_m (K)
140	1,6	500
240	2,0	650
427	2,4	795
688	2,8	890
1004	3,2	950
1956	4,0	1030
3832	5,0	1100
6708	6,0	1150

2.2.2. Nano yapıların ve atomik topakların donma davranışı

Bir sıvı soğutulduğunda moleküllerin kinetik enerjileri azalacağından hareketleri gittikçe yavaşlar. Sonunda öyle bir sıcaklığa gelinir ki, moleküller arası çekim kuvvetleri, molekülleri kristal içinde istiflenmeye zorlar. Bu sıcaklık sıvının kristalleşmeye başladığı sıcaklıktır ve "donma noktası" olarak bilinir.

Bazı hallerde sıvılar donma noktası altına kadar soğutuldukları halde, sıvı molekülleri düzensiz hallerine devam ederler. Bu tür sıvılara "aşırı soğumuş sıvılar" denir. Aşırı soğumuş sıvı, karıştırma ve aşırı kristalleri atılması gibi dış etkilerle hemen kristalleşmeye başlar. Bu anda açığa çıkan bir miktar ısı ile sıvı normal sıcaklığına döner. Bazı aşırı soğumuş sıvılar uzun süre, hatta devamlı olarak kristalleşmeden kalabilirler. Bu sıvılar soğutulduğunda moleküller düzensiz bir şekilde katılaşır. Bu tür maddeler, genellikle amorf katılar ve camsı maddeler olarak isimlendirilirler. Cam ve bazı plâstikler bu tür maddelere tipik örneklerdir. Amorf katıların belirli bir donma ya da erime noktaları yoktur [30-33].

Farklı atom sayısına sahip aynı atomlardan oluşan nano topaklar, donma süreci sonunda değişik atomik konfigürasyonlarına sahip olabilirler, hatta topak sistemlerde birden fazla yapıya bile rastlanabilir. Moleküler dinamik benzetim yöntemleri kullanılarak, sihirli ikosahedral atom sayılarına sahip gümüş nano damlacıkları üzerine yapılan bir çalışma sonucu damlacıkların sıvı ve katı görünümü Şekil 2.13 de gösterilmektedir. Şekil 2.13 de görüldüğü gibi donma işlemi sonunda 147 ve 309 atomlu nano damlacıklar ikosahedral yapıya, 561 atomlu nano damlacık büyük hec yığını ile üzerindeki asimetric bir şekilde istiflenmiş dekahedron adasına ve 923 atomlu nano damlacık fcc polihedron yapıya dönüşmüştür [34].



Şekil 2.13 Farklı büyüklükteki gümüş damlacıklarının sıvı ve katı görünümü [34].

3. MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ

Moleküler dinamik yöntemi, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmasını amaçlar. Moleküler dinamik hesaplamaları yardımıyla, iyi tasarlanmış modeller kullanılarak, bir sistemin deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkansız davranışlarını incelemek de mümkündür [35, 36].

Moleküler dinamik benzetimi genel olarak üç adımda planlanır: *i*- hazırlık, *ii*- dengeleme, *iii*- sonuçların üretilmesi ve analizi [13]. Birinci adımda, bir başlangıç değer problemi haline getirilmiş hareket denklemleri için; parçacıkların ilk konumları, ilk hızları tanımlanır ve sistemin başlangıç şartları oluşturulur. İkinci adımda, çözülmeye hazır hareket denklemleri, çeşitli sayısal integrasyon algoritmaları yardımıyla bilgisayarda çözümlenerek, sistemin başlangıçta tanımlanan termodinamik şartları için faz uzayında minimum enerjili bir noktaya hareket etmesi sağlanır. Üçüncü adımda, dengelenmiş sistem üzerinde çeşitli ölçümler (hesaplamalar) yapılarak veriler elde edilir.

1980 yılında Parrinello ve Rahman (PR) tarafından anizotropik sistemlere uygulanabilecek bir MD yöntemi geliştirilmiştir [37, 38]. Bu yöntemde, yalıtılmış N parçacıklı sistem için toplam iç enerji ve MD hücre hacmi bağımsız değişkenler olarak alınır. Bu yöntemde korunumlu olan nicelik $H=E+P_{\text{dış}}V$ şeklinde tanımlanan entalpidir ve MD hücresi (MDH) kenarları $\mathbf{h}=(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C})$ şeklinde bir matris oluşturacak biçimde $\mathbf{A}(t)$, $\mathbf{B}(t)$ ve $\mathbf{C}(t)$ ile tanımlanan lineer bağımsız ve zamanın fonksiyonu olan üç vektörle ifade edilir. Böylece, MDH içindeki bir i atomunun konumu,

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{A}(t)\xi_i + \mathbf{B}(t)\eta_i + \mathbf{C}(t)\zeta_i \quad (3.1)$$

şeklinde yazılır. $\mathbf{s}_i = (\xi_i, \eta_i, \zeta_i)^T$ ve $0 \leq \xi_i, \eta_i, \zeta_i \leq 1$ olan bir skala vektörü kullanarak atom konumları $\mathbf{r}_i = \mathbf{h}\mathbf{s}_i$ şeklinde ifade edilir. Buna göre (NPH) topluluğunun Lagrange fonksiyonu,

$$L_{\text{PR}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Phi(|\mathbf{h}\mathbf{s}_{ij}|) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^T \dot{\mathbf{h}}) - P_d V \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır [38]. Burada $\mathbf{G}=\mathbf{h}^T \mathbf{h}$ şeklinde hesaplanan bir tensördür. $\text{Tr}(\dots)$ tensör izi anlamında kullanılmıştır. $|\mathbf{h}\mathbf{s}_{ij}|$, i ve j atomları arasındaki uzaklıktır. M kütle boyutunda keyfi bir sabit, P_d sisteme uygulanan dış basıncıdır. Böyle bir sistem için hareket denklemleri,

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (3.3)$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = M^{-1}(\mathbf{\Pi} - \mathbf{I}P_{\text{dış}}) \boldsymbol{\sigma} \quad (3.4)$$

ile tanımlanır [38]. Burada $\mathbf{I}$ birim matristir. $\boldsymbol{\sigma} = (\mathbf{B} \times \mathbf{C}, \mathbf{C} \times \mathbf{A}, \mathbf{A} \times \mathbf{B})$ şeklinde bir matris tanımlar. $\mathbf{\Pi}$ mikroskobik zor tensörü olarak adlandırılır ve diydik formda

$$\mathbf{\Pi} = V^{-1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{d\Phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \right] \quad (3.5)$$

şeklinde verilir. PR MD yönteminde (3.3) ve (3.4) bağıntılarıyla verilen hareket denklemleri Verlet algoritmasının hız formuyla çözülebilir [39].

3.1. Gömülmüş Atom Metodu

Metalik sistemleri modellemek amacıyla iki cisim etkileşme potansiyelleri ve çok cisim etkileşme potansiyel fonksiyonları kullanılmaktadır. Ancak, çok cisim etkileşmeleri daha doğru sonuçlar vermektedir. Çok cisim etkileşmelerini dikkate alan en yaygın potansiyel yaklaşımı gömülmüş atom metodu (Embedded Atom Method – EAM) olarak bilinen yaklaşımdır.

EAM yaklaşımında kristal içindeki bir atomun enerjisi, elektrostatik itici enerjilerin toplamı ile atomun bulunduğu koordinattaki, komşu atomlardan kaynaklanan elektronik yük yoğunluğu nedeniyle çekici etkileşmeleri tanımlayan gömme enerjisi terimlerinin toplamı olarak ifade edilir. Bu metoda göre, N atomlu bir kristalin toplam potansiyel enerjisi,

$$E_T = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) + F_i(\bar{\rho}_i) \right] \quad (3.6)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N \rho(r_{ij}) \quad (3.7)$$

şeklinde verilir [40-42]. Burada, $\phi(r_{ij})$ itici etkileşmeleri tanımlayan ikili etkileşme fonksiyonu, $\rho(r)$ herhangi bir komşu atomun i koordinatlarındaki elektrostatik yük yoğunluğunu tanımlayan bir fonksiyon ve $F_i(\bar{\rho}_i)$ ise gömme enerjisini tanımlayan bir fonksiyondur. Bu üç farklı fonksiyona bağlı olarak EAM yaklaşımının çeşitli kullanımları bulunmaktadır. Günümüzde EAM nin en yaygın kullanılan tipleri Finnis–Sinclair (FS) [40], Voter–Chen (VC) [41], Johnson [42] ve Sutton–Chen (SC) [43] modelleridir. EAM fonksiyonları olarak; Lennard-Jones (LJ), Mei, Morse veya Buckingham gibi ampirik fonksiyonlar kullanılabildiği gibi kuantum mekanik katkılı elektrostatik itici potansiyel fonksiyonları da kullanılabilmektedir [40-43]. Gömme

fonksiyonu için de ampirik ve teorik tanımlamalar bulunmaktadır. Ancak, bilgisayar benzetimlerinde ampirik tanımlamalar daha yaygın kullanılmaktadır.

EAM yaklaşımında bir i atomu üzerine etkiyen kuvvet, (3.6) ile verilen potansiyel enerji ifadesinin gradyentinden

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \cdot \frac{\partial \rho_j}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j}{\partial \rho_j} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.8)$$

şeklinde elde edilir.

3.1.1. Voter-Chen potansiyel yaklaşımı

EAM yaklaşımı içinde yer alan itici etkileşme fonksiyonu Voter ve Chen tarafından Morse tipi bir potansiyel fonksiyonu kullanılarak,

$$\phi(r) = D_M \{1 - \exp[-\alpha_M (r - R_M)]\}^2 - D_M \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada D_M potansiyel derinliği, α_M potansiyel minimumundaki eğriliğin ortalama değeri ve R_M ise denge bağ uzaklığıdır. Elektrostatik yoğunluk fonksiyonu $\rho(r)$ aşağıdaki gibi ampirik bir ifadedir [41].

$$\rho(r) = r^6 [e^{-\beta r} + 2^9 e^{-2\beta r}] \quad (3.10)$$

Burada, β deneysel verilere göre ayarlanabilir bir parametredir. Bu fonksiyon birinci sıra geçiş metalleri için seçilmiştir, fakat FCC metallerinin bir kısmı için uygulanabilmektedir.

Gömmе enerji fonksiyonu günümüzde çok farklı şekillerde ifade edilebilmektedir. Voter ve Chen bu fonksiyon için kübik bir polinom kullanmayı ve polinom sabitlerini de, potansiyel sonuçlarını deneysel değerlere uyarlayacak biçimde seçmeyi uygun görmüşlerdir. Buna göre, Voter-Chen gömme fonksiyonu $x = \bar{\rho}_i$ olmak üzere,

$$F(x) = a + b x + c x^2 + d x^3 \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilmektedir [41].

Potansiyel enerji fonksiyonlarının MD benzetimlerinde kullanılabilmesi için, atomlar arası uzaklıklar belirli bir değerden sonra kesilmelidir ve bu şartlar altında potansiyel ve onun birinci türevleri sürekli olmalıdır. Bu şartı sağlamak için uygun bir kesme mesafesi (r_{cut})

tanımlanarak $\phi(r)$, $\phi'(r)$, $\rho(r)$ ve $\rho'(r)$ fonksiyonlarının yumuşak bir şekilde sıfıra gitmesi sağlanır. Voter-Chen EAM yaklaşımının Ni için potansiyel parametreleri Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1 Voter-Chen EAM yaklaşımının Ni için potansiyel parametreleri [41].

D_M (eV)	R_M (Å)	α_M (Å ⁻¹)	r_{cut} (Å)	β (Å ⁻¹)
1,5335	2,2053	1,7728	4,7895	3,6408

3.1.2. Johnson potansiyel yaklaşımı

Johnson ikili etkileşme itici fonksiyonu olarak kübik bir polinom kullanmıştır:

$$\phi(r) = \phi_e \exp[-\gamma(r/r_e-1)] \quad (3.12)$$

Elektrostatik yük yoğunluğunu hesaplamak için

$$\rho(r) = f_e \exp[-\beta(r/r_e-1)] \quad (3.13)$$

şeklinde bir ifade ve gömme enerjisi terimi için

$$F(\rho) = E_c [1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln(\rho/\rho_e)] (\rho/\rho_e)^{\alpha/\beta} + 12 \phi_e (\rho/\rho_e)^{\gamma/\beta} \quad (3.14)$$

bağıntısını kullanmıştır [42]. (3.12 – 3.14) Bağıntılarında ϕ_e enerji boyutlu bir parametre, f_e boyutsuz bir ayar sabiti ve α , β , γ boyutsuz potansiyel parametreleridir. r_e denge bağ uzaklığı, $\rho_e = 12f_e$ ile hesaplanan denge yük yoğunluğudur. Potansiyel parametreleri Tablo 3.2 de verilmiştir. Bu fonksiyonların eğri cetvellerini içeren potansiyel dosyaları da internetten alınarak kullanılmıştır [42].

Tablo 3.2 Johnson EAM yaklaşımının Cu için potansiyel parametreleri [42].

E_c (eV)	f_e	ϕ_e (eV)	α	β	γ
3,54	0,30	0,59	5,9	5,85	8,00

3.1.3. Mishin potansiyel yaklaşımı

Mishin potansiyel yaklaşımında, çift etkileşim fonksiyonunu denklem (3.15) deki gibi kullanmıştır;

$$V(r) = [E_1 M(r, r_0^{(1)}, \alpha_1) + E_2 M(r, r_0^{(2)}, \alpha_2) + \delta] \times \psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) - \sum_{n=1}^3 H(r_s^{(n)} - r) S_n(r_s^{(n)} - r)^4 \quad (3.15)$$

burada,

$$M(r, r_0, \alpha) = \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)] \quad (3.16)$$

$$H[n] = \begin{cases} 0, & n < 0 \\ 1, & n \geq 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

olarak alınmıştır. (3.16) Bağıntısı Mors fonksiyonudur ve (3.17)'deki $H(x)$ ünite step fonksiyonudur. Denklem (3.15)'deki $\psi(x)$, eğer $x \geq 0$ ise $\psi(x) = 0$ ve eğer $x < 0$ ise $\psi(x) = x^4 / (1 + x^4)$ olarak tanımlanmış bir kesme fonksiyonu içermektedir. Denklem (3.15)'deki son terim, kısa mesafeli atomlar arasındaki ikişerli itme kuvvetini kontrol etmek için eklenmiştir. Ayrıca Denklem (3.15), $E_1, E_2, r_0^{(1)}, r_0^{(2)}, \alpha_1, \alpha_2, \delta, r_c, h$ ve $\{r_s^n, S_n\}_{n=1,2,3}$ olan uygun 15 parametre içermektedir.

Elektron yoğunluk fonksiyonu;

$$\rho(r) = [a \exp(-\beta_1(r - r_0^{(3)})^2) + \exp(-\beta_2(r - r_0^{(4)}))] \times \psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) \quad (3.18)$$

şeklinde verilmiştir. Burada $\psi(x)$ fonksiyonu, potansiyelin r_c uzaklıkları için yumuşak biçimde sıfırlanmasını sağlamak amacıyla kullanılan kesme fonksiyonudur.

Fonksiyon parametreleri literatürden alınmıştır [44].

3.2. Hazırlık Aşaması

N atomlu bir sistemde algoritma başlangıç konumlarının sayısı $3N$ dir. Bu nedenle başlangıç atom konumları ideal kristal örgü noktaları olarak kabul edilir. Başlangıç atom hızlarının tanımlanmasında ise, başlangıç T sıcaklığına uygun Maxwell hız dağılımı kullanılabilir. Maxwell hız dağılımı ifadesi

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (3.19)$$

şeklinde yazılabilir. Bu bağıntı, $\langle v_x \rangle = 0$ ortalama değeri civarında $\sigma = (k_B T / m)^{1/2}$ standart sapmaya sahip bir Gauss dağılımıdır. Böylece, başlangıç atom hızlarının türetilmesinde bu özel şartları sağlayan bir Gauss dağılımından yararlanılabilir.

3.3. Dengeleme Aşaması

Başlangıç şartları sistemin faz uzayındaki beklenen yörünge konumu civarında olabilir, fakat genellikle tam üzerinde olmaz. Sistemin istenilen enerji değerine (faz uzayındaki yörüngesine) ayarlanması, sisteme enerji vererek veya sistemden enerji alarak sağlanır. Bu işlemin yapıldığı süreç, moleküler dinamikte *Dengeleme Süreci* (veya *termalizasyon*) olarak isimlendirilir [35]. Enerji verme veya alma işlemi genellikle, termostat parametresi olarak tanımlanan bir değerle atom hızları çarpılarak sağlanır.

Sistemin kinetik enerjisini ölçmenin en genel yolu sıcaklık ölçümüdür. Sıcaklığın ölçülmesinde eşbölüşüm teoreminden yararlanılabilir. Eşbölüşüm teoremine göre kinetik enerji ve sıcaklık arasındaki ilişki,

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (3.20)$$

ve

$$\frac{\left(\frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \right)}{(2/3N)} = k_B T \quad (3.21)$$

şeklinde yazılır. Eğer T sıcaklığı T_{ref} sıcaklığına eşit değilse, bütün v_i hızları aynı termostat parametresiyle çarpılarak $T=T_{ref}$ olması sağlanır. Buna göre, termostat parametresi β olmak üzere,

$$(\beta v_i)^2 = \overline{v_i^2} \quad \Rightarrow \quad \beta^2 \sum_i m_i v_i^2 = 3(N-1) k_B T_{ref} \quad (3.22)$$

$$\Rightarrow \quad \beta = \sqrt{\frac{3(N-1) k_B T_{ref}}{\sum_i m_i v_i^2}} \quad (3.23)$$

şeklinde elde edilir.

3.4. Sonuç Analizi

MD benzetimlerinde kinetik enerji, potansiyel enerji, basınç, hacim, entalpi, sabit basınç veya sabit hacim altında ısı kapasiteleri gibi termodinamik nicelikler doğrudan hesaplanabilir. Ancak, entropi, serbest enerji ve kimyasal potansiyel enerji gibi nicelikler doğrudan hesaplanamaz. Bu niceliklerin elde edilmesinde çeşitli yaklaşımlar yapılmalıdır.

Maddelerin fazları, büyük ölçüde atomlarının uzayda sıralanışı ve birbirleri arasındaki korelasyonlar ile belirlenebilir. Kristal yapıları katıların atomları uzayda periyodik olarak dizilmiştir. Böyle bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik uzaklıklı komşulara sahiptir. Referans noktası olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı $n(r)$ (koordinasyon sayısı) ile gösterilmek üzere, $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu (RDF)

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i^N n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (3.24)$$

şeklinde tanımlanır. Böyle bir hesaplama yönteminin geometrik gösterimi Şekil 3.1 de verilmiştir. Radyal dağılım fonksiyonu ideal bir fcc yapı için $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \dots$ uzaklıklarda ve ideal bir bcc yapı için ise $1, \sqrt{4/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}, \dots$ uzaklıklarda keskin piklere sahiptir. Atomik titreşim genliklerinin artması halinde piklerin keskinliği kaybolur. Katı, sıvı ve amorf maddeler için radyal dağılım fonksiyonları da Şekil 3.2 de görülmektedir [36].

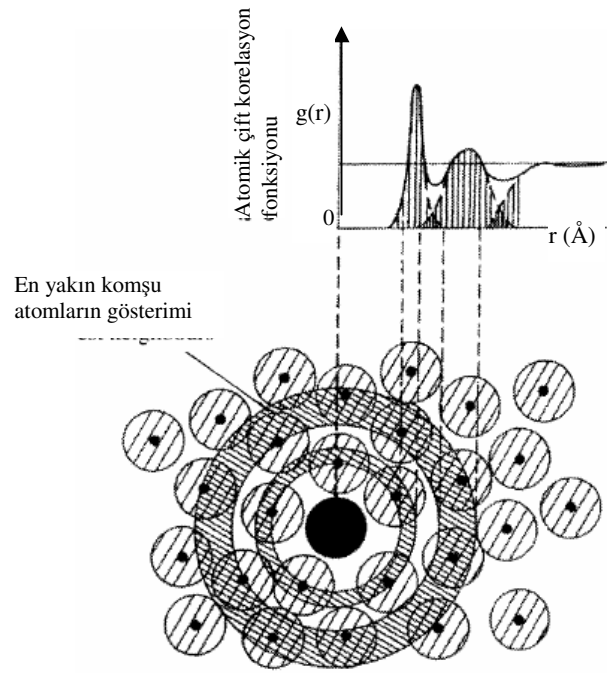
Bir sistemin E , P , ve V değerleri biliniyorsa, $H = \langle E \rangle + P\langle V \rangle$ şeklinde entalpisi kolayca hesaplanabilir. Ayrıca, sabit hacim altında C_V öz ısısı,

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{kT^2} \langle (\delta E)^2 \rangle \quad \text{burada} \quad \delta E = E - \langle E \rangle \quad (3.25)$$

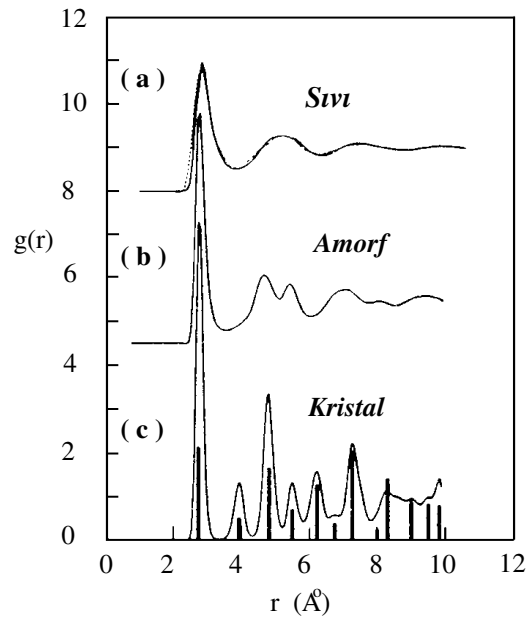
ve sabit basınç altında C_P öz ısısı sayısal türev işlemiyle hesaplanabilir [46]:

$$C_P(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \approx \left[\frac{H(T + \Delta T) - H(T)}{\Delta T} \right]_P \quad (3.26)$$

Enerji, sıcaklık ve entalpi gibi termodinamik nicelikler MD hesaplamalarından doğrudan elde edilebildiği için öz ısı hesaplamaları da kolaylıkla yapılabilir.



Şekil 3. 1 Radyal dağılımın atomik konumlar üzerinden değerlendirilmesi [45].



Şekil 3.2 Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları [32].

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında Au, Ni ve Cu olmak üzere üç farklı metalik elementin hem hacimli hem de atomik topak yapılarının sıvılaşma ve katılaşma davranışları üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Hacimli sistemlerin moleküler dinamik modellerinde, moleküler dinamik hücrenin üç temel doğrultusunda sınır şartları uygulanmıştır. Atomik topak yapılarının modellenmesinde ise sınır şartları uygulanmamıştır. Her metal sisteminin modellenmesinde farklı bir EAM yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlerin seçiminde, sistem erime sıcaklığını en iyi belirleyebilme ve atomik topak yapısında kararlılık özellikleri dikkate alınmıştır. RAJ EAM kullanılarak modellenen Cu sisteminin atomik topak yapısının termal dengede kalmaması nedeniyle, bu element için ikinci bir EAM yönteminin (Mishin EAM) kullanılması uygun görülmüştür. Seçilen EAM yöntemleri ve sistemler üzerinde yapılan çalışmalar Tablo 4.1 de verilmiştir. Benzetim çalışmalarının tamamında sayısal integrasyon işlemleri 5. dereceden tahmin-düzeltilme (predictor-corrector) algoritması kullanılmıştır. İntegrasyon adım büyüklüğü olarak 2fs seçilmiştir. Algoritma ve özellikleri literatürden bulunabilir [35, 36].

Seçilen metallerin deneysel erime sıcaklıkları (T_m), 300K sıcaklıktaki denge yapıları ve örgü parametreleri (a) ve bağlanma enerjileri Tablo 4.2 de verilmiştir [46].

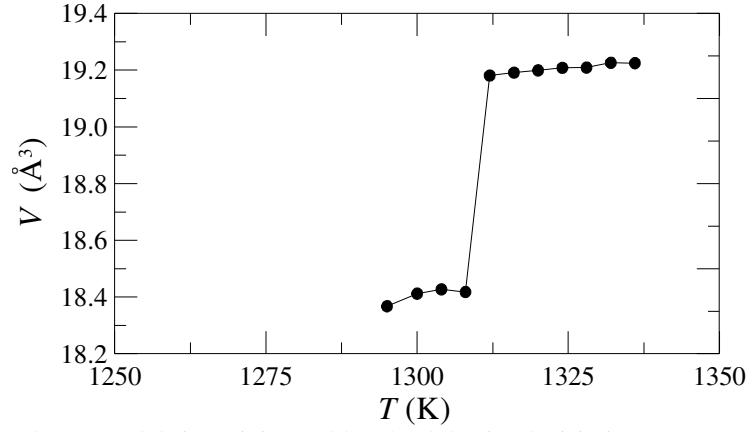
Tablo 4.1. Benzetim çalışmaları özeti.

EAM	Au (RAJ)		Ni (VC)		Cu (RAJ)		Cu (Mishin)	
İşlem	PSS	PBC	PSS	PBC	PSS	PBC	PSS	PBC
$S \rightarrow L$	√		√		√		√	
$L \rightarrow S$	√		√		√		√	
$S \rightarrow L \rightarrow S$	√	√	√	√			√	√
ΔE_p	√	√	√	√	√		√	√
ΔV	√		√		√		√	
ΔH	√		√		√		√	
C_p		√		√				√

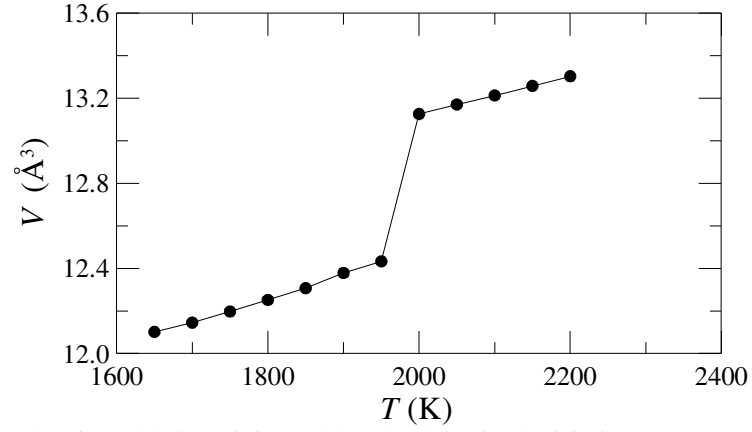
Tablo 4.2: Ni, Au, Cu metallerinin deneysel erime sıcaklıkları (T_m), kristal özellikleri ve örgü parametreleri, en yakın atomlararası uzaklıkları (r_o) ve bağlanma enerjileri (E_B) [46].

Numune	T_m (K)	Kristal (300K)	r_o (Å)	E_B (eV/atom)
Ni	1728	fcc $a = 3,52\text{Å}$	2,489	4,44
Au	1337	fcc $a = 4,08\text{Å}$	2,884	
Cu	1358	fcc $a = 3,61\text{Å}$	2,552	3,49

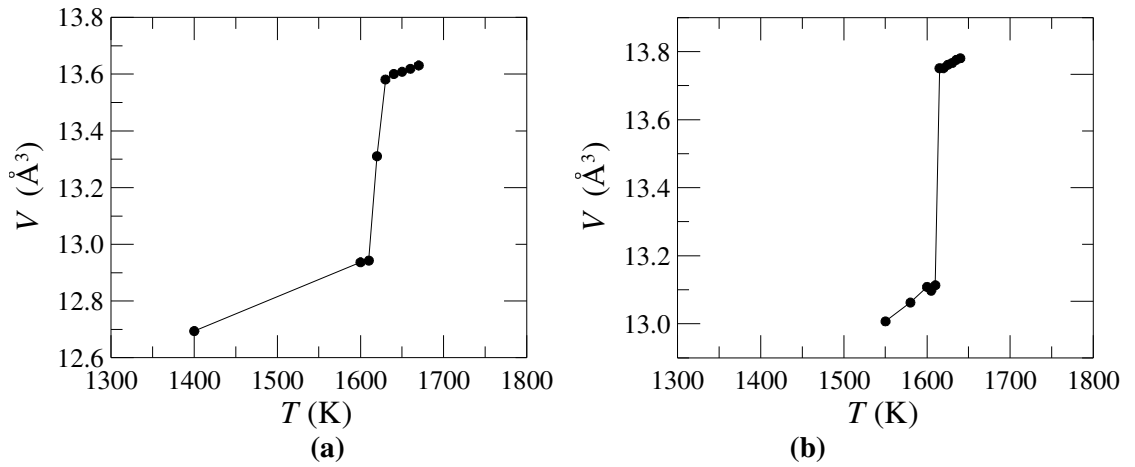
Benzetim çalışmalarında 256, 500, 864, 1372, 2048, 2916, 4000, 5324, 6912 ve 8788 atomlu modeller kullanıldı. Her bir benzetim çalışmasına, model sistemin 300K deki termal denge yapısından başlanmıştır. Sıvılaşma ve katılaşma incelemelerinde sıcaklık önce 100K artışlarla artırılmış ve kritik sıcaklığa yaklaşıldığında 4K lik artışlarla çalışmaya devam edilmiştir. Faz geçişi sıcaklık değerlerinin bu şekilde daha doğru belirlenebileceği düşünülmüştür. Erime ve katılaşma sıcaklıklarının belirlenmesinde sıcaklığa bağlı hacim ve potansiyel enerji değişimlerinin yanı sıra kare ortalama yerdeğiştirme değişimleri de dikkate alınmıştır. Ancak, elde edilen sonuçların yorumlanmasına bir dayanak oluşturmak amacıyla burada sadece 2048 atomlu model sistemler için elde edilen hacim-sıcaklık değişimleri verilmiştir. Bu değişimler Au için Şekil 4.1 de, Ni için Şekil 4.2 de ve Cu için Şekil 4.3(a ve b) de görülmektedir. Bu çalışmaların sonucunda Au için 1309K, Ni için 1975K , RAJ EAM Cu için 1615K ve Mishin EAM Cu için 1612K erime sıcaklıkları elde edilmiştir. Bu sıcaklık değerleri ile Tablo 4.2 de verilen deneysel değerler ile karşılaştırıldığında ortalama hatanın %10 civarında olduğu görülmektedir. Atomlar arasındaki fiziksel etkileşimleri modellemede kullanılan EAM fonksiyon parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerde erime sıcaklıklarının veri olarak kullanılmaması nedeniyle bu tür benzetim çalışmalarında erime sıcaklıkları %10-15 civarında hatalı olabilmektedir [35]. Bu tür benzetim çalışmalarında kendi içinde tutarlılık esas alındığında bu oranlarda yapılan hatalar önemszenmeyebilir. Bununla birlikte, hesaplanan yapısal özelliklerdeki hatalar %5 den daha düşük olmaktadır. Model sistemlerin aynı sıcaklık bölgeleri içinde elde edilen potansiyel enerji değişimleri Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da, kare ortalama yerdeğiştirmeleri ise Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 da verilmiştir. Model sistemlerin erime davranışları ile ilgili detaylı sonuçlar Bölüm 4.1 de verilmiştir.



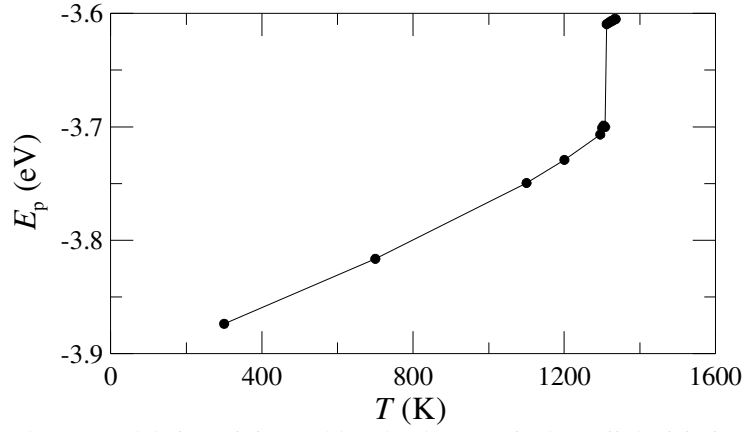
Şekil 4.1 2048 atomlu Au model sisteminin sıcaklığa bağlı hacim değişimi.



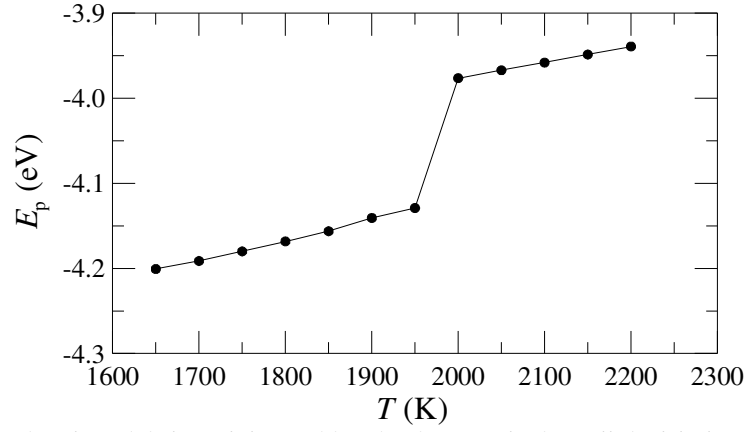
Şekil 4.2 2048 atomlu Ni model sisteminin sıcaklığa bağlı hacim değişimi.



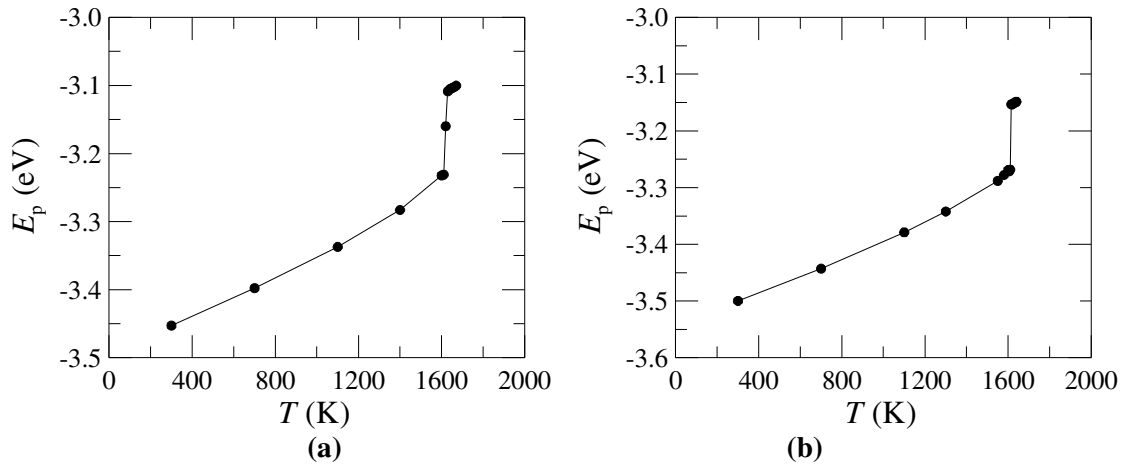
Şekil 4.3 2048 atomlu Cu model sisteminin sıcaklığa bağlı hacim değişimi. (a) RAJ EAM ve (b) Mishin EAM.



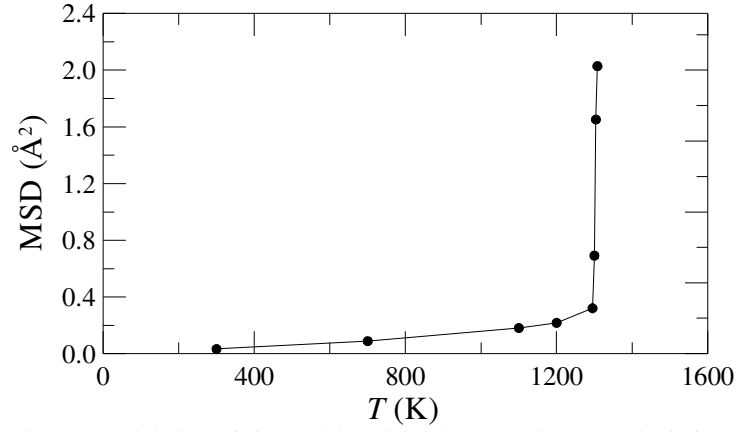
Şekil 4.4 2048 atomlu Au model sisteminin sıcaklığa bağlı potansiyel enerji değişimi.



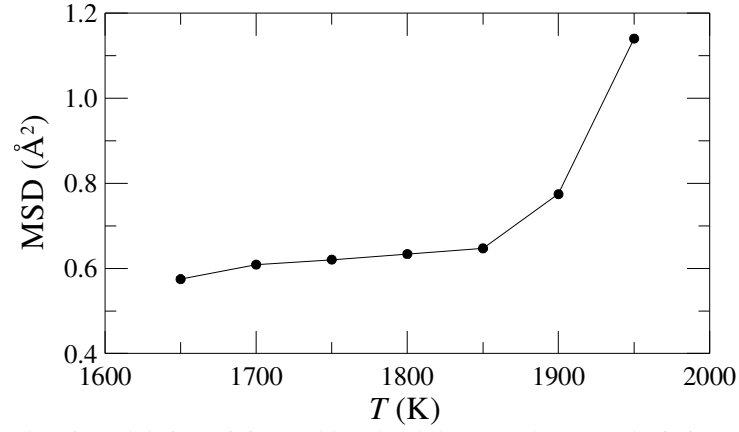
Şekil 4.5 2048 atomlu Ni model sisteminin sıcaklığa bağlı potansiyel enerji değişimi.



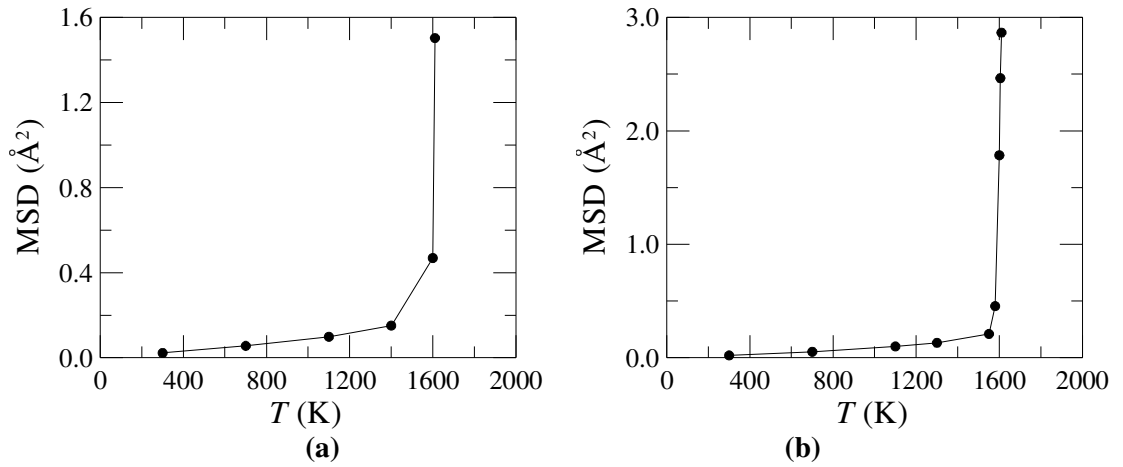
Şekil 4.6 2048 atomlu Cu model sisteminin sıcaklığa bağlı potansiyel enerji değişimi. (a) RAJ EAM ve (b) Mishin EAM.



Şekil 4.7 2048 atomlu Au model sisteminin sıcaklığa bağlı kare ortalama yerdeğiştirme değişimi.



Şekil 4.8 2048 atomlu Ni model sisteminin sıcaklığa bağlı kare ortalama yerdeğiştirme değişimi.



Şekil 4.9 2048 atomlu Cu model sisteminin sıcaklığa bağlı kare ortalama yerdeğiştirme değişimi. (a) RAJ EAM ve (b) Mishin EAM.

Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da görülen potansiyel enerji değişimlerinin başlangıç değerlerinin Tablo 4.2 de verilen değerler ile karşılaştırılması sonucunda hesaplamalardaki hata ortalamasının %1 civarında olduğu görülür. Bunun nedeni, EAM fonksiyon parametrelerinin hesaplanmasında bağlanma enerjisinin veri olarak kullanılmasıdır.

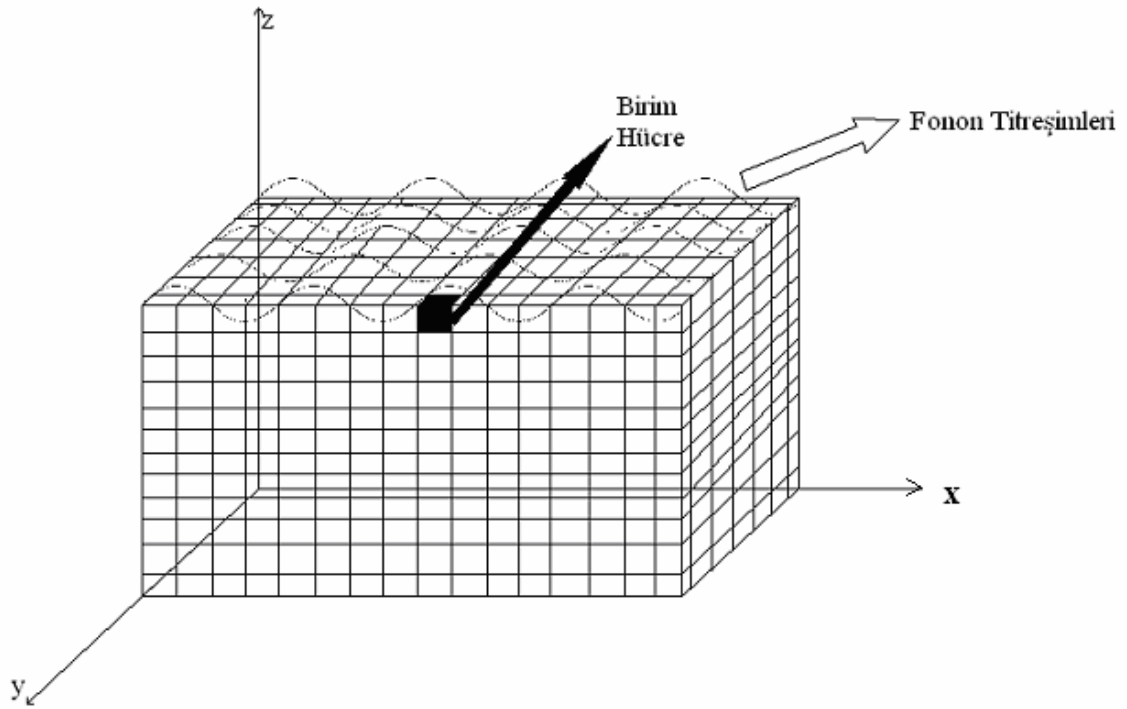
Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 da görülen kare ortalama yerdeğiştirme değerlerinin erime ile birlikte aşırı artması dikkat çekicidir. Katı fazda atomlar, ancak atomlar arası mesafelerin onda biri ölçüsünde yerdeğiştirebilmektedir. Ancak erime başladığında bu mesafeler sıcaklıkla birlikte artar. Sıvı faza geçildiğinde atomlar tüm yapıyı baştan başa dolaşabilecek özgürlüğe kavuşurlar. Bunun sonucu olarak, kare ortalama yerdeğiştirme değerlerinde aşırı artışlar meydana gelir. Erime sıcaklığının belirlenmesinde de kullanılabilen bu özellik, herhangi bir faz dönüşümünü belirlemede kullanılabileceği gibi, nano yapıli sistemlerde ve hatta atomik topaklardaki yapısal hareketliliği incelemek amacıyla da kullanılabilmektedir.

4.1. Hacimli Sistemlerde Katı-Sıvı Faz Geçişinin Atom Sayısına Bağlılığı

Bu kısımda, periyodik sınır şartlarının uygulandığı moleküler dinamik hücre içine $256 \leq N \leq 8788$ sayılarda atom yerleştirilerek, atom sayısına bağlı erime sıcaklıklarının değişimi incelenmiştir. Sistemler en düşük enerjili geometrilerinden başlatılarak sıvı faza geçinceye kadar ısıtılmıştır. Erime sıcaklıklarının tayininde yine termodinamik ve yapısal değişimlerden yararlanılmıştır. RAJ EAM kullanılarak modellenen Au sisteminden, RAJ EAM ile modellenen Cu sisteminden, Mishin EAM ile modellenen Cu sisteminden ve VC EAM ile modellenen Ni sisteminden elde edilen sonuçlar Tablo 4.3 de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, 500 ve daha az sayıda atom bulunduran sistemlerde erime sıcaklığı azalmakta ve daha fazla atom sayılı sistemlerde erime sıcaklığı deneysel değerlere daha yakın bulunmaktadır. Gerçekte, erime sıcaklıklarının daha doğru elde edilebilmesi için Avogadro sayısı kadar atoma ihtiyaç vardır. Ancak, buradaki benzetim çalışmalarında kullanılan periyodik sınır şartları, model sistemlerin suni olarak uzayda sonsuz bir görüntüsünü oluşturmaktadır. Buna rağmen, yapılan bu suni ötelemeler örgü içi titreşimlerin ve fononların dalgaboyunu temsil edebilecek yeterlikte olmamaktadır. Oysa, erime ve faz dönüşümü gibi anharmonik olaylarda örgü içi titreşimlerin ve fononların önemli bir rol oynadığı bilinmektedir [46]. Moleküler dinamik hücre büyüklüğü ile fonon dalgaboyunun bir karşılaştırması Şekil 4.10 da temsil edilmeye çalışılmıştır. Bunun yanı sıra, periyodik sınır şartlarının uygulanması yüzey dalgalanmalarını da sınırlandırmaktadır.

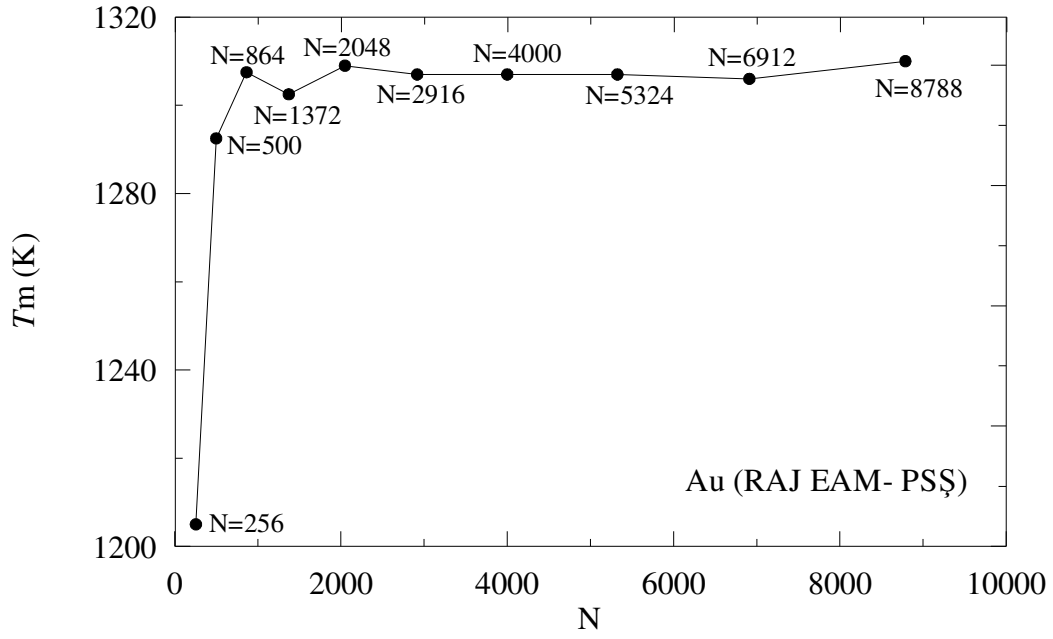
Tablo 4.3. Au (RAJ EAM-PSS) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.

N	$N^{-1/3}$	T_m (K)			
		Au (RAJ EAM-PSS)	Cu (RAJ EAM-PSS)	Cu (Mishin EAM-PSS)	Ni (VC EAM-PSS)
256	0,1575	1205	1595	1527	1875
500	0,1259	1292	1612	1537	1962
864	0,1049	1307	1614	1587	1962
1372	0,0899	1302	1615	1607	1970
2048	0,0787	1309	1617	1612	1975
2916	0,0699	1307	1622	1617	1975
4000	0,0629	1307	1625	1617	1977
5324	0,0572	1307	1627	1605	1982
6912	0,0524	1306	1625	1612	1970
8788	0,0484	1310	1595	1617	1977

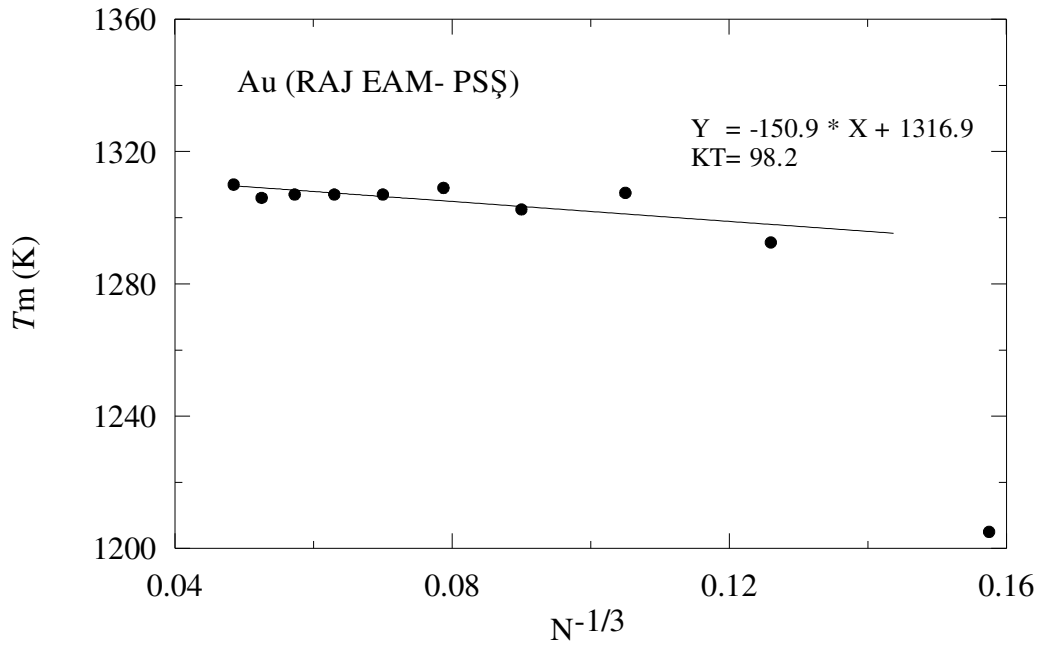


Şekil 4.10 MD hücresinde fononların temsili gösterimi.

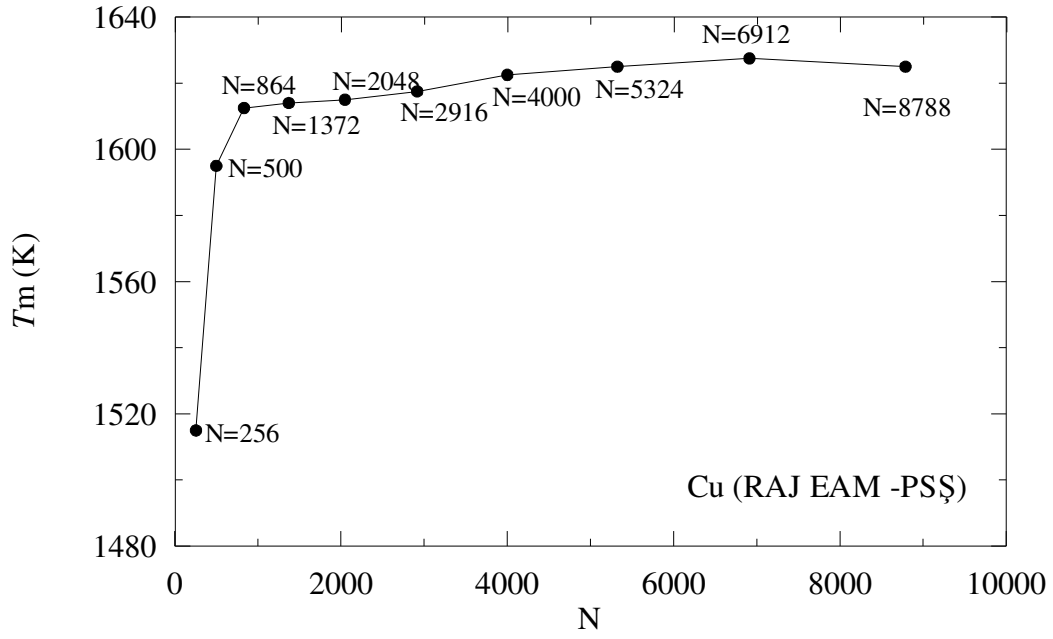
Tablo 4.3 deki veriler kullanılarak, Au için erime sıcaklığının atom sayısıyla değişimi çizilmiş ve Şekil 4.11 de verilmiştir. Ayrıca, literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırmak amacıyla erime sıcaklığının $N^{-1/3}$ ile değişimi de çizilerek Şekil 4.12 de verilmiştir. Benzer çalışmalar sonucunda Cu ve Ni için elde edilen değişimler de çizilmiş ve sırasıyla Şekil 4.13 – Şekil 4.18 de verilmiştir.



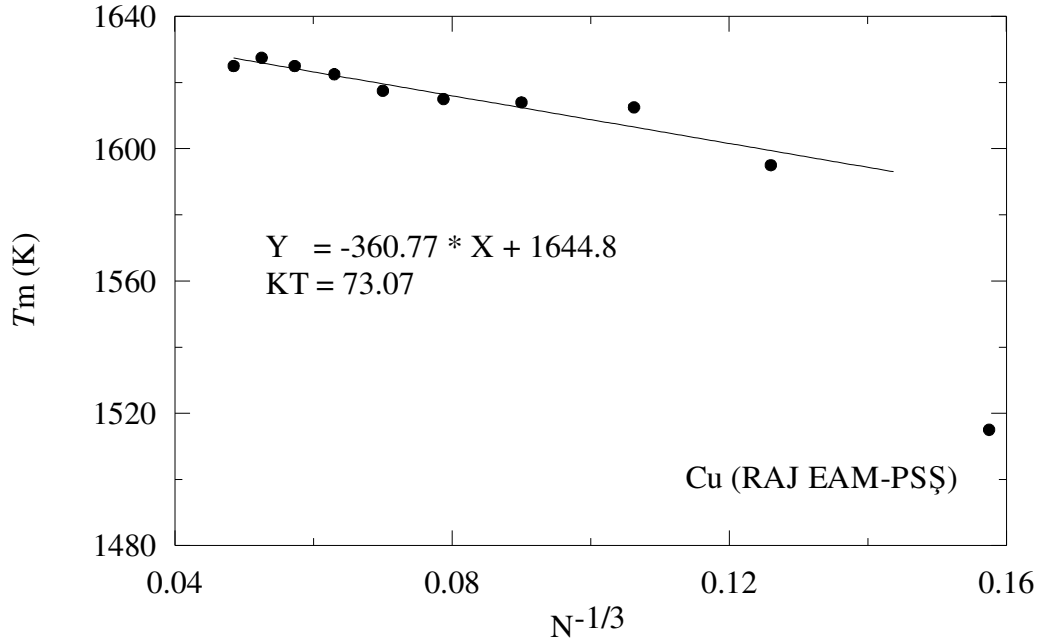
Şekil 4.11 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı erime sıcaklığı.



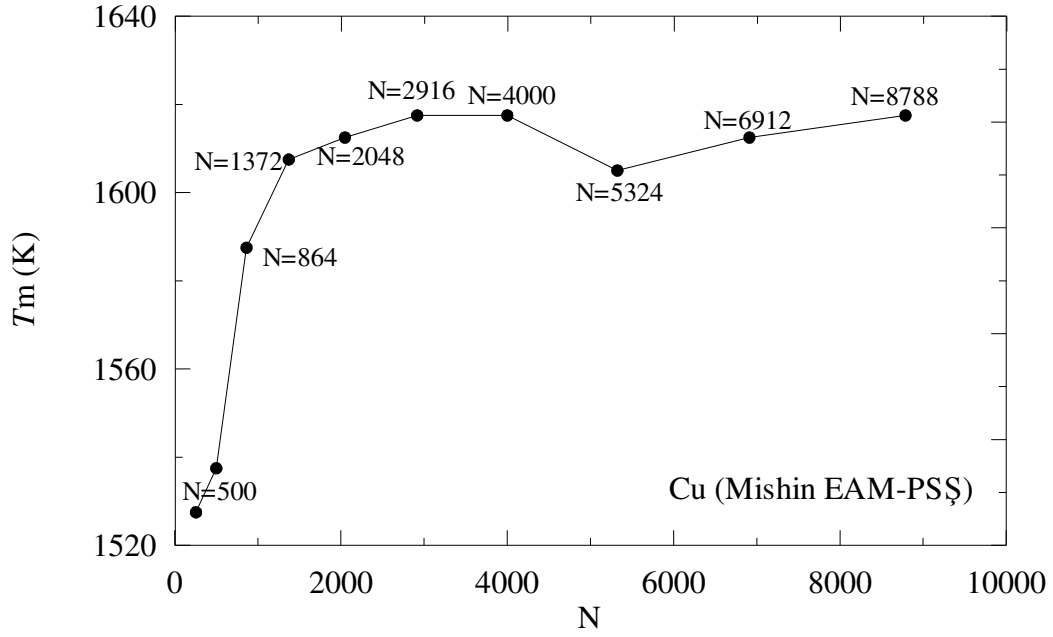
Şekil 4.12 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.



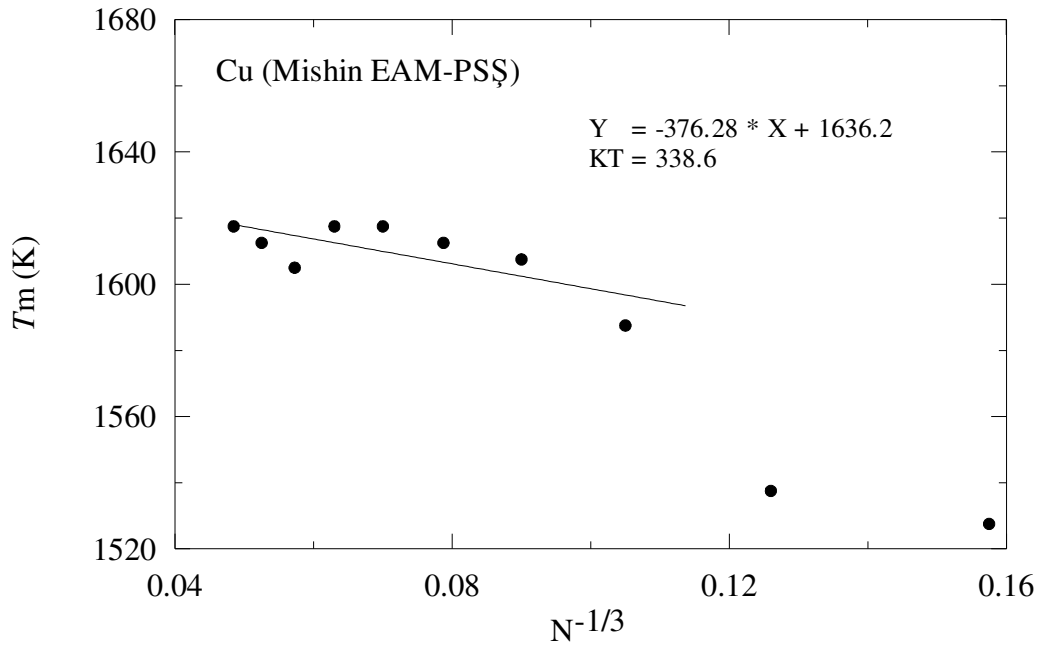
Şekil 4.13 Cu (RAJ EAM -PSŞ) metalinin atom sayısına bağlı erime sıcaklığı.



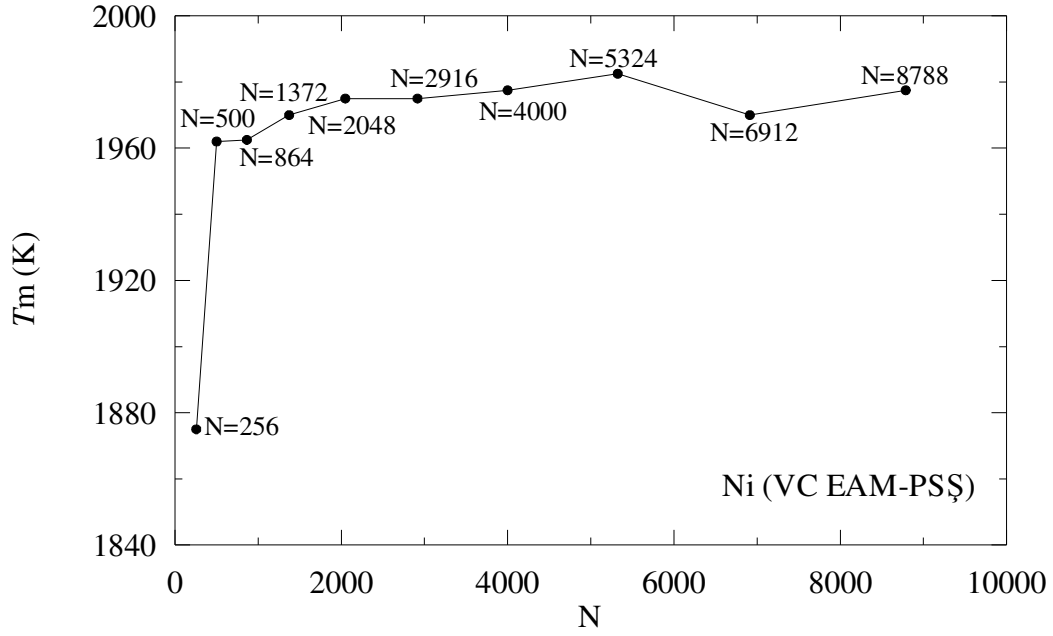
Şekil 4.14 Cu (RAJ EAM -PSŞ) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.



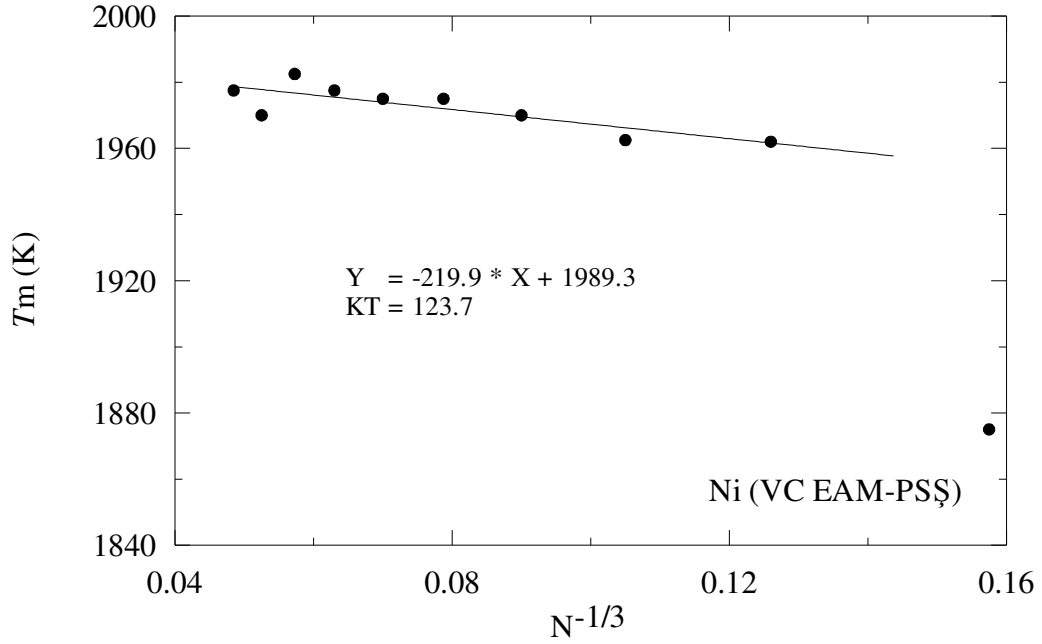
Şekil 4.15 Cu (Mishin EAM -PSS) metalinin atom sayısına bağlı erime sıcaklığı.



Şekil 4.16 Cu (Mishin EAM -PSS) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.



Şekil 4.17 Ni (VC EAM -PSŞ) metalinin atom sayısına bağlı erime sıcaklığı.



Şekil 4.18 Ni (VC EAM -PSŞ) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.

Üç metal sistemi için de erime sıcaklığının atom sayısı ile üstel olarak değiştiği fakat, atom sayısının $-1/3$ kuvveti ile doğrusal bir değişim sergilediği görülmüştür. Bu davranış Şekil 2.12 de verilen literatür bilgisi ile uyumludur. Ancak, burada yapılan benzetim çalışmalarında sınır şartlarının uygulanmış olması dalgalanmaların daha büyük olmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, azalan atom sayısı ile doğrusal davranışın bozulduğu sonucu doğrulanmaktadır. Erime sıcaklığındaki en büyük dalgalanma Şekil 4.16 da görülen 338,6 değerli Mishin EAM ile modellenen Cu sisteminde görülmektedir. En az dalgalanma ise 73,07 değeri ile RAJ EAM Cu sisteminde bulunmaktadır (Şekil 4.14).

4.1.1. Termodinamik parametrelerin atom sayısı ile değişimi

Faz geçişlerinin incelenmesinde termodinamik parametrelerdeki değişimlerin belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla, her atom sayısı için dönüşümler esnasında termodinamik parametrelerdeki değişimler belirlenmiş ve Au için Tablo 4.4 de, Cu için Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 da ve Ni için Tablo 4.7 de verilmiştir.

Tablo 4.4. Au (RAJ EAM-PSS) model sisteminin atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değişim değerleri.

N	$N^{-1/3}$	Boyut (nm)	ΔH (kJ/mol)	ΔE_p (eV)	ΔV ($\text{\AA}^3$)
256	0,1575	1,632	8,292	0,08427	0,7049
500	0,1259	2,040	9,044	0,09310	0,7824
864	0,1049	2,448	8,980	0,09261	0,7840
1372	0,0899	2,856	7,169	0,07366	0,6172
2048	0,0787	3,264	8,788	0,09065	0,7634
2916	0,0699	3,672	5,936	0,06098	0,5098
4000	0,0629	4,080	5,543	0,05692	0,4892
5324	0,0572	4,488	8,036	0,08284	0,7018
6912	0,0524	4,896	8,194	0,08446	0,7148
8788	0,0484	5,304	8,570	0,08835	0,7464

Tablo 4.5 Cu (RAJ EAM-PSŞ) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.

N	$N^{-1/3}$	Boyut(nm)	ΔH (kJ/mol)	ΔE_p (eV)	ΔV (Å ³)
500	0,1259	1,805	0,6257	11,778	0,1208
864	0,1049	2,166	0,6315	11,760	0,1214
1372	0,0899	2,527	0,2974	9,656	0,0650
2048	0,0787	2,888	0,3681	6,984	0,0711
2916	0,0699	3,249	0,5703	10,592	0,1091
4000	0,0629	3,610	0,4385	8,193	0,0830
5324	0,0572	3,971	0,5825	10,855	0,1127
6912	0,0524	4,332	0,6044	11,229	0,1157
8788	0,0484	4,693	0,6201	11,590	0,1189

Tablo 4.6 Cu (Mishin EAM-PSŞ) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.

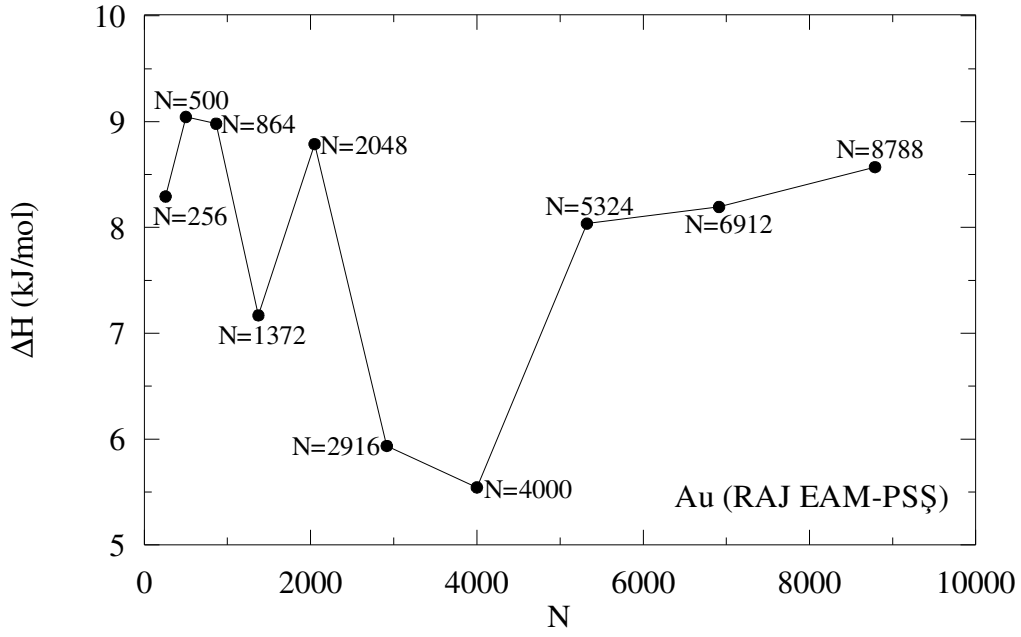
N	$N^{-1/3}$	Boyut(nm)	ΔH (kJ/mol)	ΔE_p (eV)	ΔV (Å ³)
256	0,1575	1,444	0,6403	11,448	0,1176
500	0,1259	1,805	0,5475	9,808	0,1011
864	0,1049	2,166	0,6473	11,394	0,1175
1372	0,0899	2,527	0,6304	11,046	0,1138
2048	0,0787	2,888	0,6380	11,162	0,1151
2916	0,0699	3,249	0,6264	10,940	0,1128
4000	0,0629	3,610	0,6141	10,726	0,1105
5324	0,0572	3,971	0,6567	11,639	0,1187
6912	0,0524	4,332	0,6265	11,003	0,1128
8788	0,0484	4,693	0,5911	10,305	0,1062

Tablo 4.7 Ni (VC EAM-PSS) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.

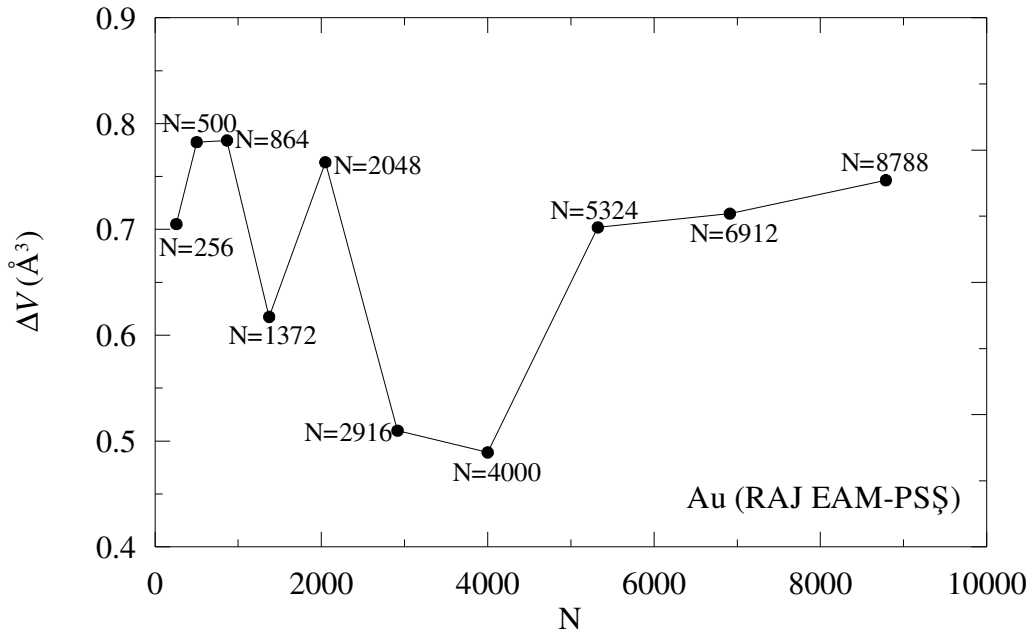
N	$N^{-1/3}$	Boyut(nm)	ΔH (kJ/mol)	ΔE_p (eV)	ΔV ($\text{\AA}^3$)
256	0,1575	1,408	15,466	0,7013	0,0154
500	0,1259	1,760	14,316	0,6592	0,0143
864	0,1049	2,112	13,465	0,6304	0,0139
1372	0,0899	2,464	11,776	0,5424	0,0119
2048	0,0787	2,816	15,346	0,6932	0,0152
2916	0,0699	3,168	14,061	0,6490	0,0143
4000	0,0629	3,520	12,985	0,6072	0,0134
5324	0,0572	3,872	12,835	0,6001	0,0132
6912	0,0524	4,224	13,556	0,6306	0,0139
8788	0,0484	4,576	12,990	0,6075	0,0134

Elde edilen sonuçların grafik olarak çizilmesi sonucunda değişimlerin birbirlerine benzer olduğu ve atom sayısının değişmesiyle birlikte aşırı dalgalandığı grlmştr. Bu nedenle sadece Au model sistemi için çizilen grafikler burada verilmiştir. Au sisteminin dönüşüm entalpisinin atom sayısı ile değişimi şekil 4.19 da, dönüşüm öncesi ve sonrası hacimde meydana gelen değişimler şekil 4.20 de ve potansiyel enerjideki değişimler şekil 4.21 de verilmiştir.

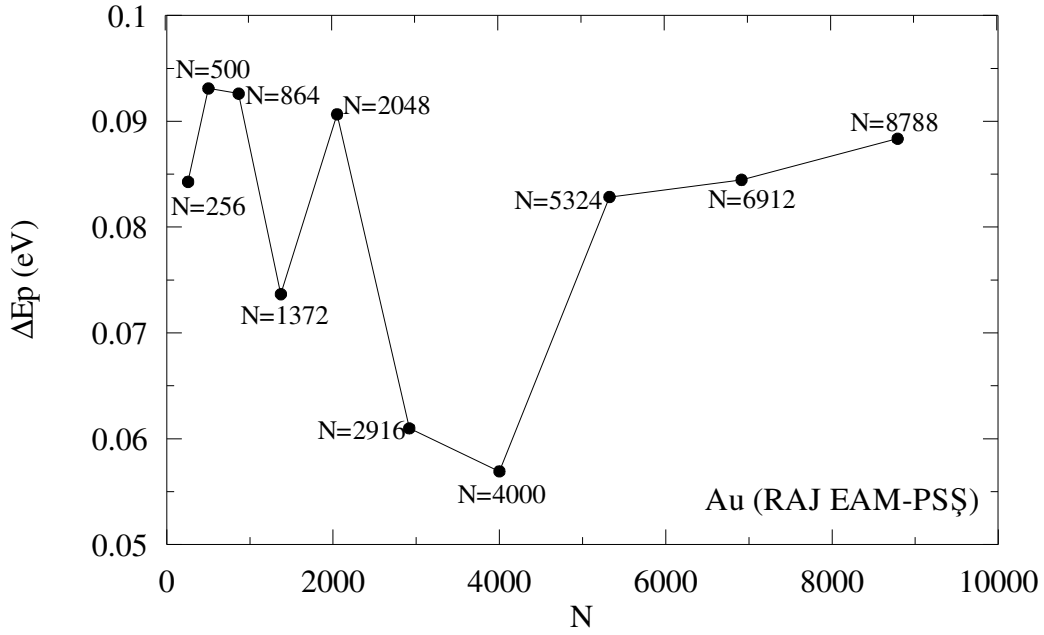
şekil 4.19 incelendiğinde, 2916 ve 4000 atomlu sistemlerin dönüşüm entalpilerinin en az olduğu görülmektedir. Bu davranış Cu ve Ni sistemlerinde de 2000 - 4000 atom arasında meydana gelmektedir. Bunun nedeni olarak, bu büyüklükteki moleküler dinamik hücreye sahip sistemlerde fonon davranışlarının etkin bir rol oynadığı ve bu sayılarda atom bulunduran sistemlerin daha kararlı davranışlar sergilediği dşnlebilir. Ayrıca, atom sayısının daha fazla artırılması halinde hesaplama sonuçlarının daha kararlı kaldığı da aynı şekillerde görülmektedir. Bu nedenle, çalışmaların çok daha fazla atom içeren sistemler üzerinde tekrarlanması sonuçların daha iyi yorumlanması sağlayacaktır. Bu düşüncelerin doğruluğunun ispatlanması için daha kapsamlı çalışmalara ihtiyaç vardır. Bu düzeydeki çalışmaların, kısıtlı tez sresinde tamamlanması mümkün görünmediğinden tez sonrasına bırakılmıştır.



Şekil 4.19 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı erime sırasındaki entalpi değişimi.



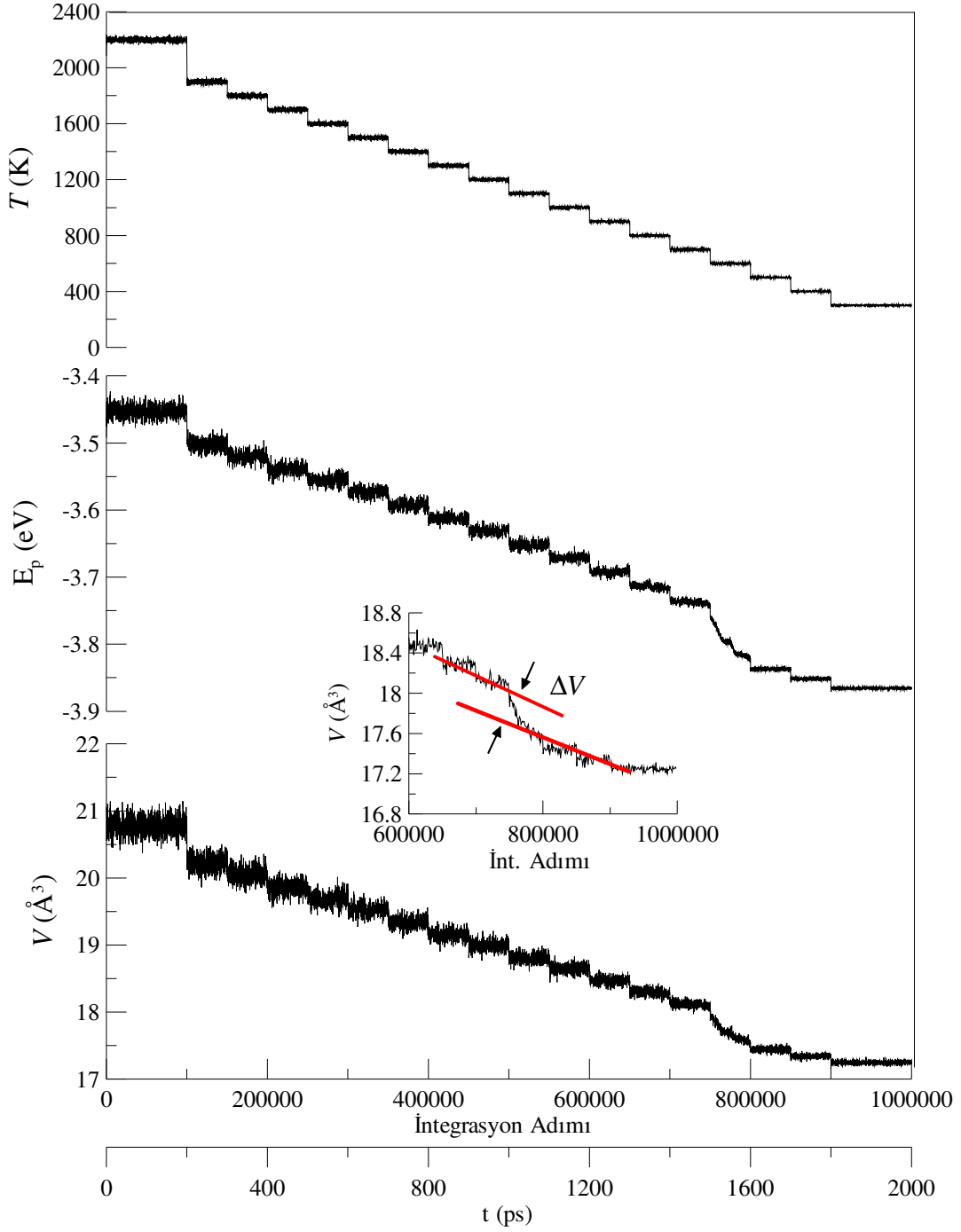
Şekil 4.20 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı, erime sırasındaki hacim değişimi.



Şekil 4.21 Au (RAJ EAM-PSŞ) metalinin atom sayısına karşı, erime sırasındaki potansiyel enerji değişimi.

4.2. Hacimli Sistemlerde Sıvı-Katı Faz Geçişleri

Bu kısımda, üç temel doğrultuda periyodik sınır şartları uygulanan model sistemler için ilk olarak 2200K sıcaklıkta 30000 integrasyon adımı (60ps) dengeleme işlemine tabi tutulduktan sonra 70000 integrasyon adımı (140ps) hesaplama/gözlem yapmak için kullanılmıştır. Bu şekilde başlangıç sıvı yapısı elde edildikten sonra, sistem sıcaklığı 100K adımlarla azaltılarak her sıcaklıkta, 20000 integrasyon adımı (40ps) dengeleme ve 30000 hesaplama/gözlem adımı (60ps) olmak üzere 50000 integrasyon adımı (100ps) çalışılmıştır. Sistemin sıcaklığı 400K'e geldiğinde tekrar 30000 integrasyon adımı dengeleme ve 70000 integrasyon adımı hesaplama/gözlem olmak üzere 100000 integrasyon adımı çalışılmıştır. Böylece, her bir model sistemin incelenmesinde toplam 1000000 integrasyon adımı (2ns) çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmanın integrasyon adımına karşı moleküler dinamik sonuçlarını gösteren eğriler Şekil 4.22 de verilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen radyal dağılım fonksiyonu ise Şekil 4.23 de verilmiştir. Bu şekilde sistem 100K/100ps (1×10^{-12} K/s) soğutma oranı ile soğutulmuştur. Deneme gözlemlerinde, bundan daha hızlı soğutulan sistemlerin amorf yapılar oluşturduğu belirlenmiştir. Buradaki amacımız, sistemleri kristal yapılarına soğutmak olduğundan, daha yüksek soğutma oranları kullanılmamıştır.

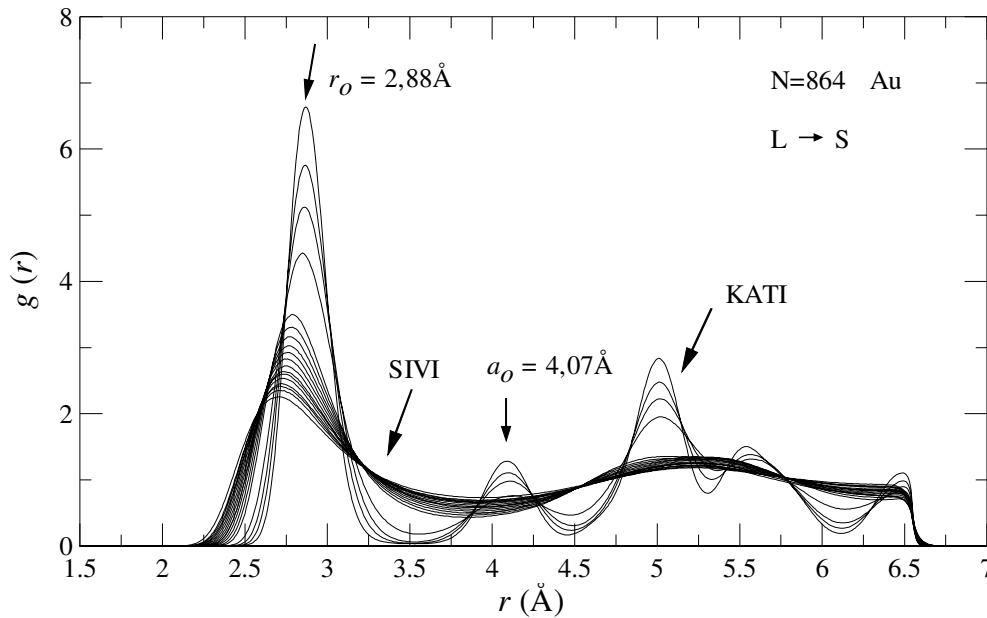


Şekil 4.22. 864 atomlu Au model sisteminin katılaşma benzetim çalışmasından elde edilen termodinamik sonuçlar.

Şekil 4.22 de sistemin sıcaklık değişimi, bu sıcaklık değişimine karşı gelen; potansiyel enerjisi ve hacim değişimleri görülmektedir. Burada soğutma hızının nispeten yüksek olması nedeniyle sistemin kristallenme sıcaklığı 600K olarak belirlenmiştir. Gerçekte bu değer çok düşüktür. Bunun nedeni olarak soğutma oranının yüksek olması gösterilebilir. Ancak daha düşük soğutma oranlarının kullanılması ya paralel hesaplama teknikleri ile ya da birkaç aylık

bilgisayar hesaplamaları ile mümkündür. Bununla birlikte, burada yapılan tüm çalışmalarda benzer büyüklüklerde soğutma oranları kullanıldığı için sonuçların kendi içinde tutarlı olması beklenebilir.

Şekil 4.23 de görülen radyal dağılım fonksiyonunun incelenmesi sonucunda, katılaşıp 864 atomlu Au model sisteminin örgü tipi fcc ve örgü parametresi $4,07\text{\AA}$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuç Tablo 4.2 de verilen $4,08\text{\AA}$ luk deneysel değerler ile uyuşmaktadır. Ayrıca bu şekilden, sıvı fazda atomik koordinasyon sayısının azaldığı, yani sistem yoğunluğunun düştüğü ve katı fazda kristal yapıyı temsil eden keskin piklerin oluştuğu da görülmektedir. Böylece, sıvı katı dönüşümlerinin radyal dağılım fonksiyonları kullanılarak incelenebileceği görülür.



Şekil 4.23. 864 atomlu Au model sisteminin katılma benzetim çalışmasından elde edilen radyal dağılım fonksiyonu değişimleri.

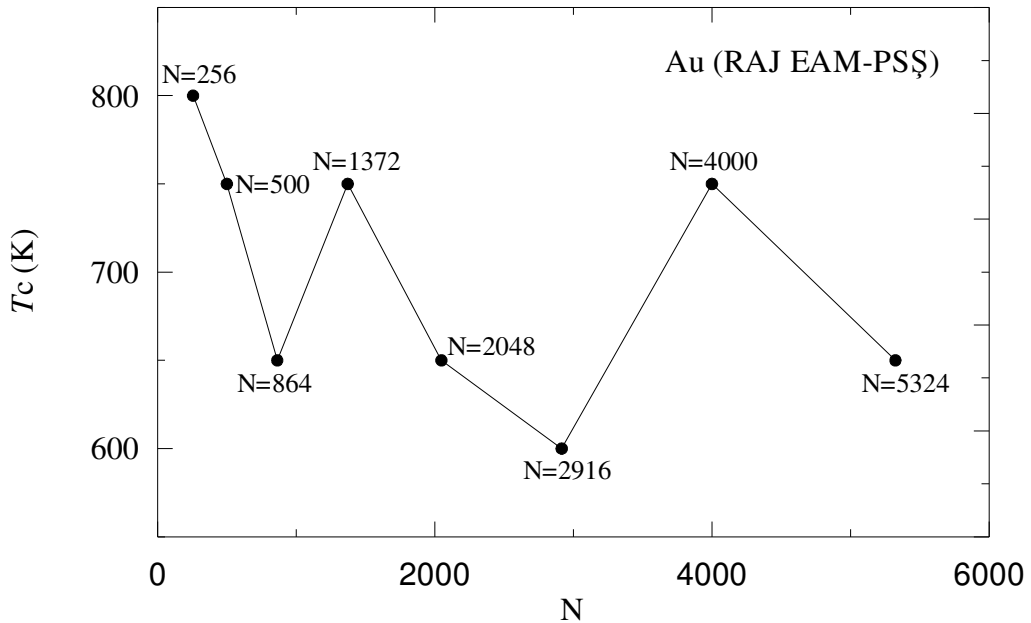
4.2.1. Sıvı-katı faz geçişinde termodinamik parametrelerin atom sayısına bağlılığı

Şekil 4.22 de görülen sıcaklık değişim planı aynı şekilde diğer model metal sistemlerine de uygulanmıştır. Bu çalışmaların sonucunda sıvı-katı faz geçişi sıcaklıkları ve bu geçişlerde meydana gelen entalpi değişimleri belirlenmiştir. Katılma sıcaklıklarının atom sayısı ile değişimleri Au için Şekil 4.24 de, Cu için Şekil 4.26 da ve Ni için Şekil 4.28 de verilmiştir. Dönüşümlerde meydana gelen entalpi değişimleri Au için Şekil 4.25 de, Cu için Şekil 4.27 de

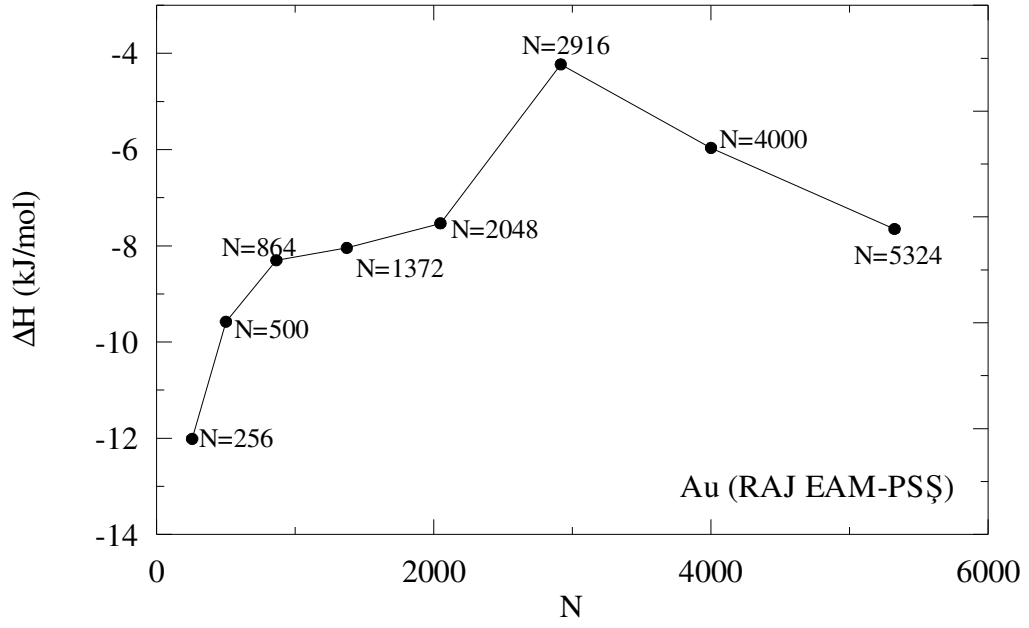
verilmiştir. Ni model sistemi için elde edilen entalpi değişimlerinin aşırı dalgalı olması nedeniyle burada yer verilmemiştir.

Şekil 4.24 de görülen Au model sistemine ait katılma sıcaklıklarının atom sayısı ile değişiminin aşırı dalgalı olmasının nedeni yine soğutma hızına bağlı hatalar düşünülebilir. Ancak, dalgalanmalara rağmen, genel olarak üstel bir azalmanın bulunduğu söylenebilir. Bu durumda atom sayısının daha fazla artması sonucunda katılma sıcaklığının atom sayısından bağımsız hale gelerek belirli bir denge değere ulaşacağı söylenebilir. Benzer bir değişim hem Cu hem de Ni için Şekil 4. 26 ve Şekil 4.28 de görülmektedir. Cu ve Ni için elde edilen değişimlerin daha az dalgalandığı dikkat çekmektedir. Ayrıca bu grafiklerde, üstel azalma eğilimi de daha açık olarak görülmektedir. Buradan, dalgalanmanın nedeni olarak kullanılan EAM yönteminin de etkisinin olabileceği söylenebilir. Bununla birlikte, üstel azalma davranışının sistemden ve EAM yönteminden bağımsız olduğu sonucuna ulaşmak mümkündür.

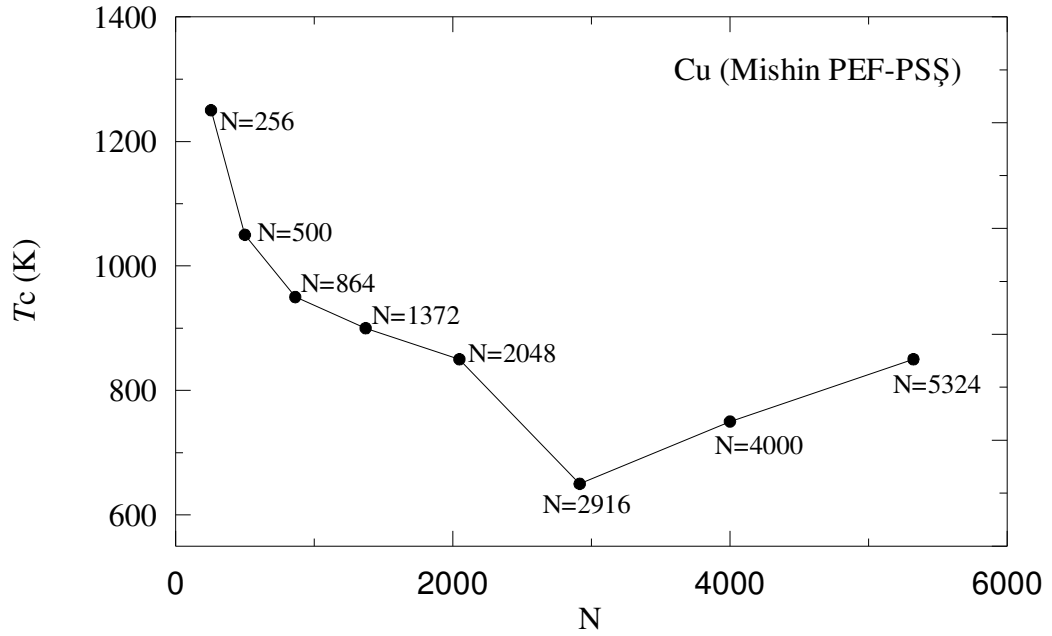
Şekil 4.25 ve Şekil 4.27 de Au ve Cu model sistemlerinin katılma entalpilerinin atom sayısı ile değişimi görülmektedir. Bu değişimlerde genel özelliğin, katılma entalpisi değerinin atom sayısı ile üstel olarak azarmasıdır.



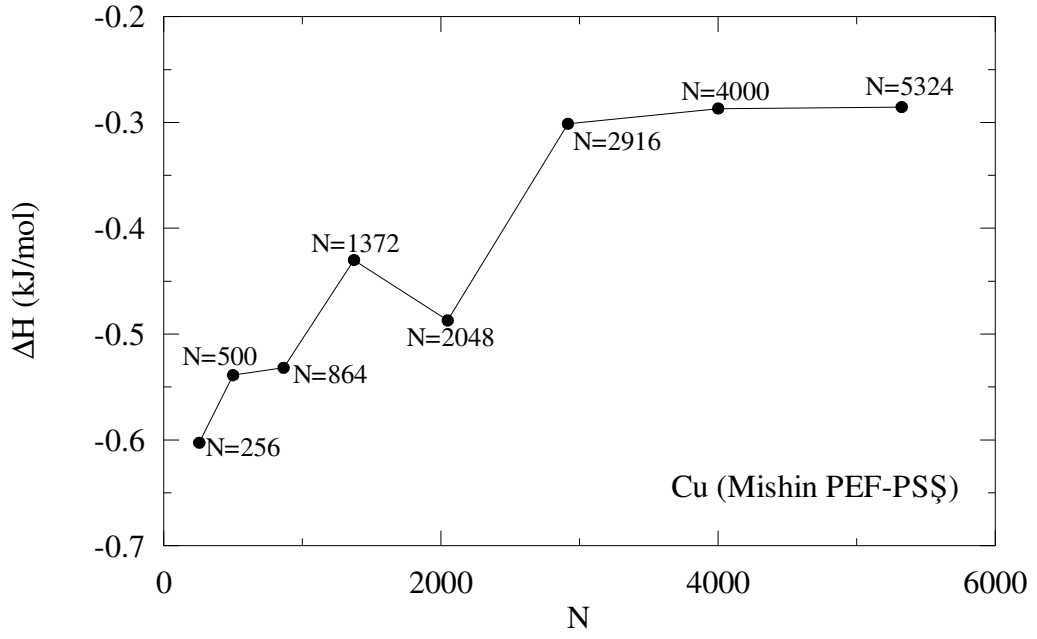
Şekil 4.24 Au (RAJ EAM -PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sıcaklığı.



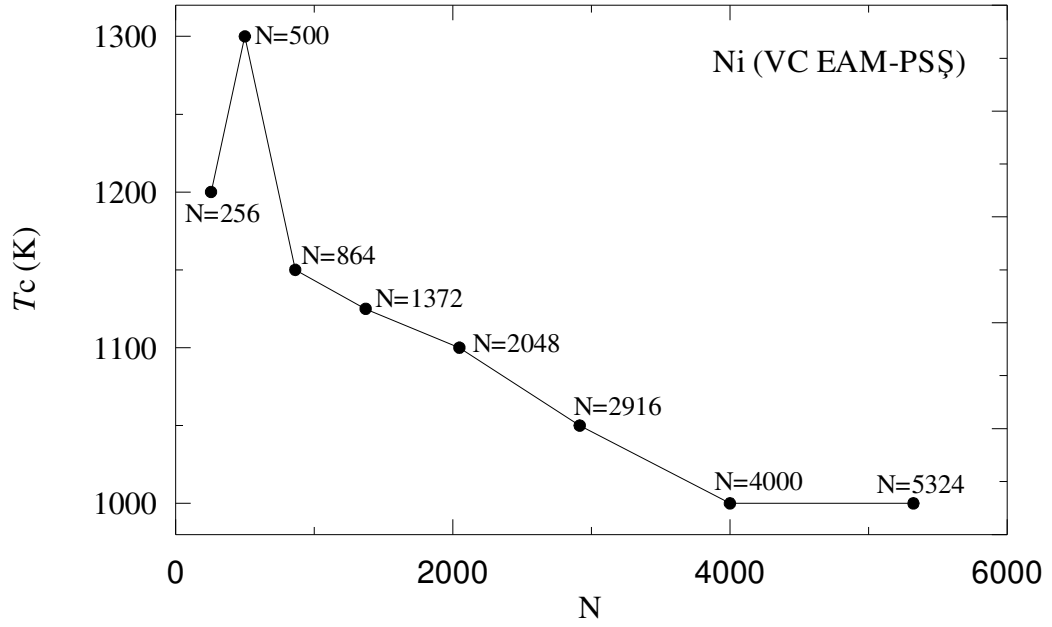
Şekil 4.25 Au (RAJ EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sırasındaki entalpi değişimi.



Şekil 4.26 Cu (Mishin EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sıcaklığı.



Şekil 4.27 Cu (Mishin EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sırasındaki entalpi değişimi.



Şekil 4.28 Ni (VC EAM-PSS) metalinin atom sayısına karşı katılma sıcaklığı.

4.3. Sınır Şartsız Cu Metalinin Katı-Sıvı Faz Geçişi

Bu kısımda, üç temel doğrultuda periyodik sınır şartları kaldırılarak her model sistem için erime davranışlarını incelemeye yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ancak, VC EAM ile modellenen Ni sistemi için en fazla 500 atoma kadar ve RAJ EAM ile modellenen Au sistemi için en fazla 864 atoma kadar yapılan benzetim çalışmalarında sistemlerin kararlı kaldığı görülmüştür. Ayrıca RAJ EAM ile modellenen Cu sistemi için kararlı kalan bir model oluşturulamamıştır. Bunun nedeni olarak, kullanılan EAM yöntemlerinin bu tür uygulamalara uygun olmaması veya Parrinello-Rahman moleküler dinamik benzetimlerinin yapısı gösterilebilir. Çünkü, Parrinello-Rahman yöntemi, özellikle moleküler dinamik hücre eksenlerine ve bunların dinamik süreçlerine duyarlı olarak geliştirilmiştir. Oysa, sınır şartlarının kaldırılması durumunda sistemin sınır tanımlamasının ve dolayısı ile hacim tanımlamasının hatalara neden olabileceği düşünülebilir. Bu gerekçe ile, bu kısımdaki çalışmalara kararlı olduğu görülen Mishin EAM ile modellenen Cu sistemi ile devam edilmiştir.

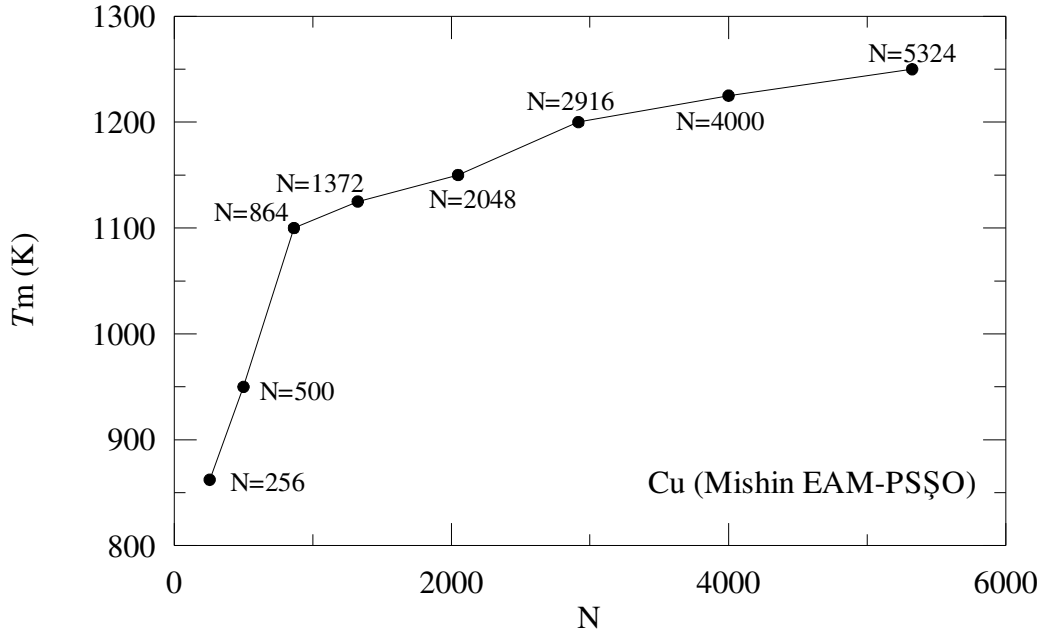
Kararlı kaldığı belirlenen Cu sisteminin farklı atom sayıları için erime sıcaklıkları elde edilmiştir. Şekil 4.29 incelendiğinde artan atom sayısına bağlı olarak erime sıcaklığının üstel arttığı görülmektedir. Şekil 4.30 da erime sıcaklığının $N^{-1/3}$ karşı değişiminin lineer olarak değiştiği görülür. Bu değişim biçimlerinin mevcut literatür ile tutarlı olduğu söylenebilir [4,8,30].

Nano toprakların yüzey atomları sadece iç kısımlardaki komşuları ile etkileştiğinden ve dış kısımlarda komşuluklarının olmaması nedeni ile aşırı dalgalanma hareketi yaparlar. Nano yapılı toprak sistemlerinin kısım 2.1 de belirtildiği gibi yüzey/hacim oranı büyüktür. Tablo 4.8 de benzetim sonucu elde ettiğimiz verilere dayanarak, periyodik sınır şartları olmayan sistemin, periyodik sınır şartlı hacimli bir sisteme göre toplam enerjisinin büyük olduğu görülür. Burada yapılan çalışmalardan nano toprak sistemlerinin hacimli sistemlere göre toplam enerjilerinin (hacimli sistemler için: $E_t = E_p + E_k$), yüzey enerjilerinden dolayı daha büyük olduğu düşünülebilir. Mevcut literatüre göre, toprak halindeki sistemin yüzey enerjisi dahil edilerek hesaplanan toplam enerjisinin, hacimli sistemin toplam enerjisinden daha büyük olduğu, ayrıca topraktaki atom sayısı arttıkça yüzey enerjisinin de arttığı bilinmektedir [4,8].

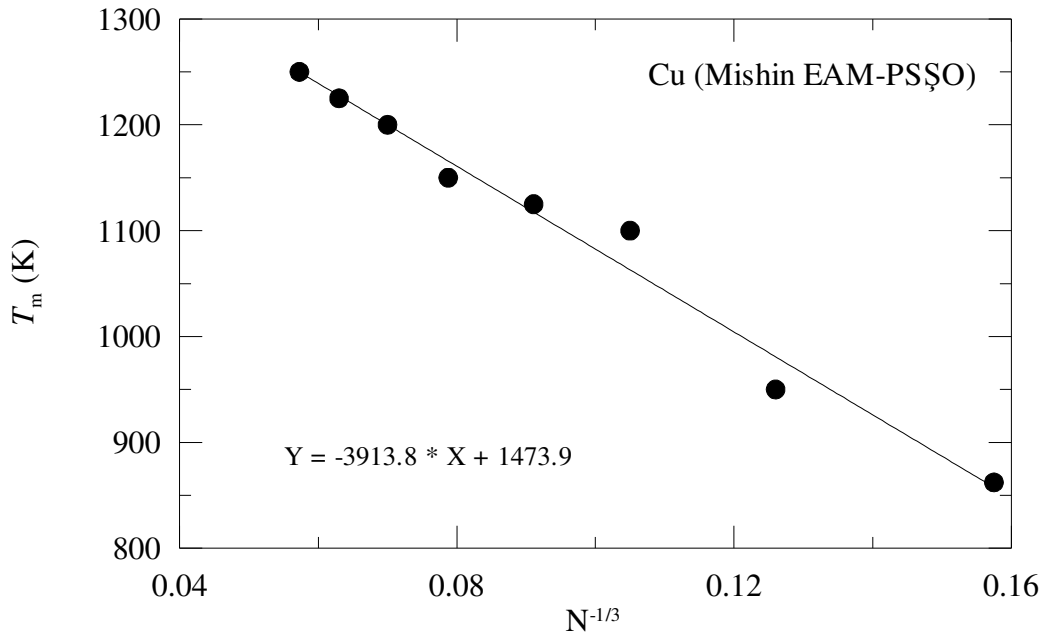
Mishin EAM ile modellenen Cu sisteminin erime sürecindeki entalpi değişimi Şekil 4.31 de gösterilmiştir. Buradaki entalpi değişiminin, artan atom sayısı ile birlikte üstel azaldığı görülmektedir. Tablo 4.9 da Cu (Mishin EAM-PSŞO) model metalinin atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerinin değerleri verilmiştir.

Tablo 4.8 Mishin EAM ile Cu metalinin Psş ve Psşo değişen sıcaklıklarda toplam enerjisi. Burada Et, kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamı olmak üzere birimi kJ/mol dür.

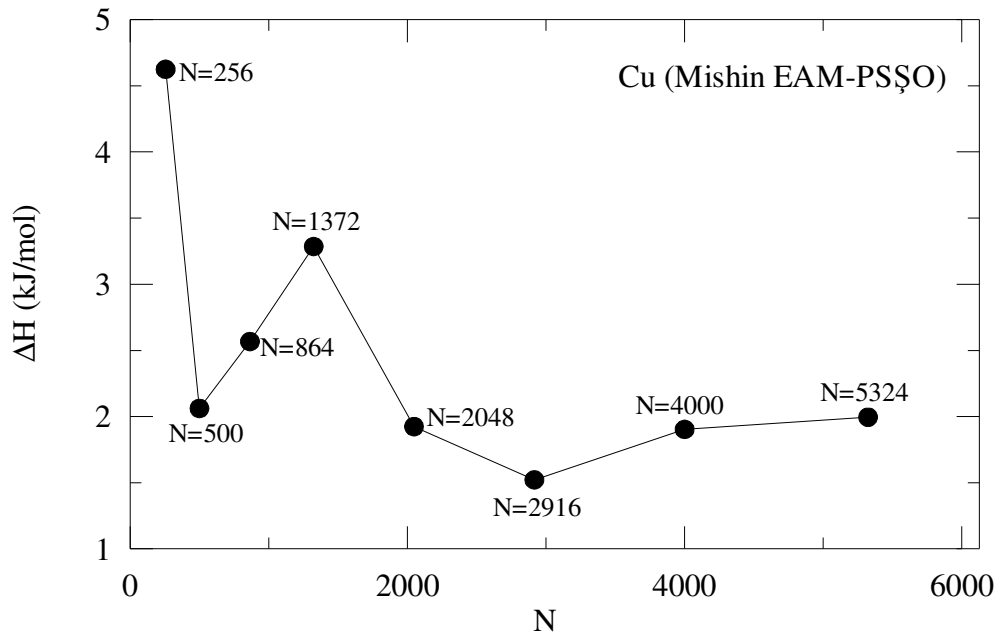
Atom Sayısı	300K		700K		1100K		1300K	
	E _t (Psş)	E _t (Psşo)	E _t (Psş)	E _t (Psşo)	E _t (Psş)	E _t (Psşo)	E _t (Psş)	E _t (Psşo)
256	333,6	294,82	323,09	286,11	-	-	-	-
500	333,7	302,13	323,21	292,29	311,95	280,50	-	-
864	333,7	307,47	323,36	296,44	312,04	280,98	305,97	274,53
1372	333,7	311,22	323,29	300,66	312,09	287,87	306,07	277,83
2048	333,7	314,01	323,31	303,34	312,13	289,42	-	-
2916	333,7	316,23	323,31	305,51	312,15	291,38	306,12	280,98
4000	333,7	317,97	323,32	307,33	312,16	294,52	306,13	282,61
5324	333,7	319,39	323,33	308,75	312,17	296,15	306,14	283,46



Şekil 4.29 Cu (Mishin EAM-PSŞO) metalinin atom sayısına bağlı erime sıcaklığı.



Şekil4.30 Cu (Mishin EAM-PSO) metalinin $N^{-1/3}$ karşı erime sıcaklığı.

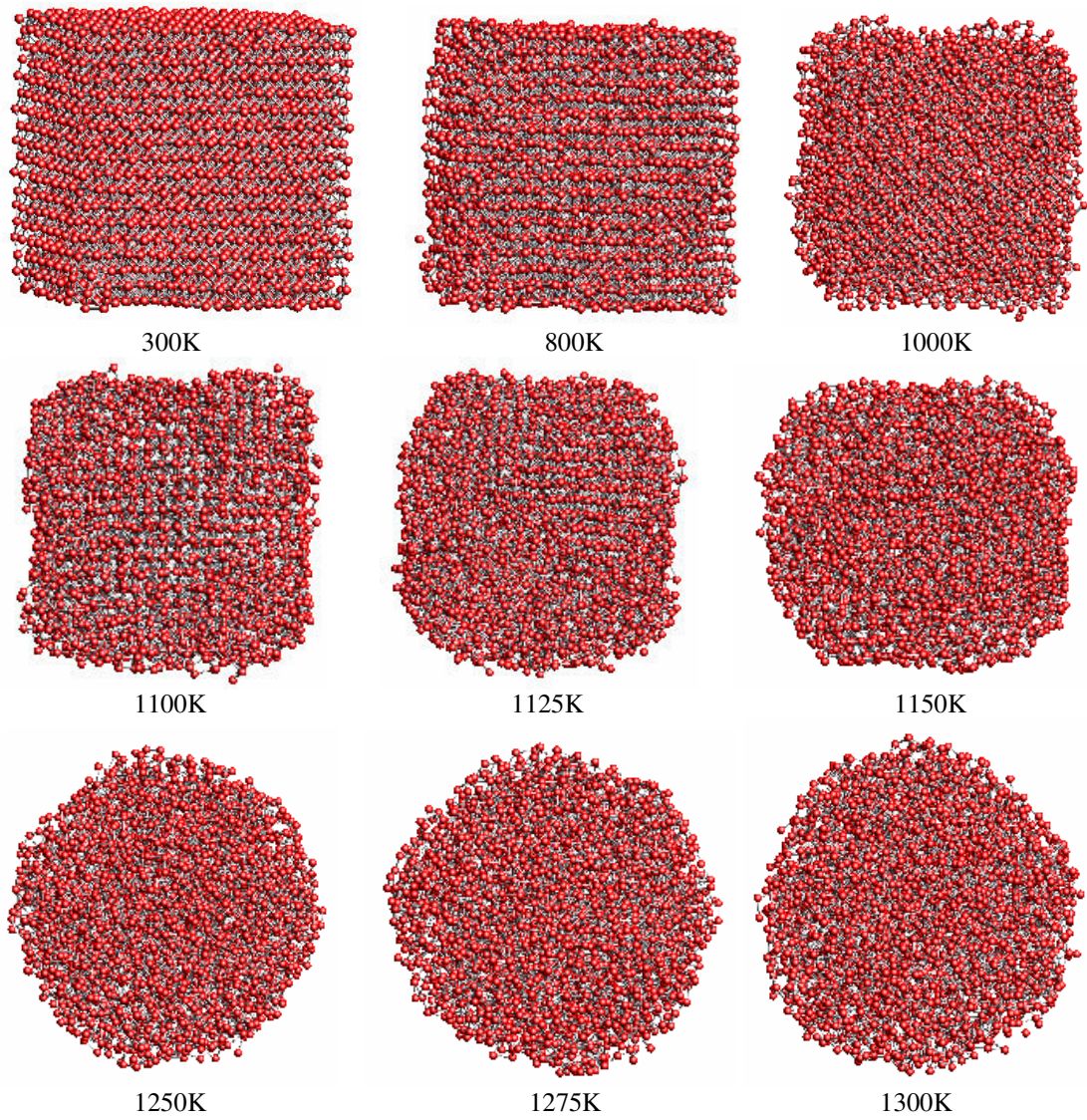


Şekil4.31 Cu (Mishin EAM-PSO) metalinin atom sayısına bağlı erime sırasındaki entalpi değişimi.

Tablo 4.9 Cu (Mishin EAM-PSSO) metalinin değişen atom sayısına bağlı termodinamik parametrelerin değerleri.

N	$N^{-1/3}$	T_m (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔE_p (eV)
256	0,1575	860	4.623	0.0375
500	0,1259	950	2.060	0.0156
864	0,1049	1100	2.562	0.0220
1372	0,0899	1125	3.284	0.0273
2048	0,0787	1150	1.923	0.0166
2916	0,0699	1200	1.521	0.0137
4000	0,0629	1225	1.902	0.0160
5324	0,0572	1250	1.994	0.0176

Mishin EAM ile modellenen Cu sisteminin 2916 atomlu Cu topağı, 300K den başlamak üzere değişen sıcaklık artışlarıyla ısıtılmıştır. Her bir sıcaklık için yapılan benzetim çalışmalarında 10000 integrasyon adımı dengeleme ve 20000 integrasyon adımı hesaplama/gözlem olmak üzere 30000 integrasyon adımı ve böylece toplamda 540000 integrasyon adımı çalışılmıştır. Üzerinde çalışılan model topağın görüntüsü, benzetim çalışması esnasında elde edilen atomların ortalama koordinatlarının ActiveMol programında kullanılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 4.32). Sıcaklık arttıkça topağın düzenli fcc yapısının bozularak düzensiz bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Oluşan yapılar, daha ziyade amorf yapılarda görülen ikosahedral yapı bileşenlerini andırmaktadır. Topak sıcaklık arttıkça köşelerdeki sivrilikliğini yitirmiş ve yüzeydeki atomların komşu atomlarıyla yaptıkları bağlar gevşemiştir. Gevşeyen yüzey atomları zaman içinde kopmuş sonra tekrar bağlanmıştır. Topak yüzeyindeki bu faz değişimi Kısım 2.2 de bahsettiğimiz “erimiş yüzey – surface-melted” oluşumunu andırmaktadır. Aynı şekilde gevşeyen atomlar topağın dışına ve içine doğru hareket ederek dalgalanıcıları meydana getirmişlerdir. Bu dağınıklık sıcaklık artışıyla beraber yüzeyden topağın iç kısmına doğru gelişmiştir. Burada topağın dış yüzeyi düzensizleşirken daha iç bölgelerde daha düzenli yapılar gözlenmiştir. Topakta erimiş yüzeyin meydana gelmesi ve aynı zamanda iç kısımlarında düzenli katı fazını bulundurmasıyla aynı anda iki fazı barındırdığı sonucuna varabiliriz. Burada yapılan benzetim sonucu; nano ölçekteki topağın erimesinin heterojen bir davranış sergilediği, erime olayının belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği, ve bundan dolayı hacimli yapılara göre farklı bir erime davranışı gösterdiği sonucuna varabiliriz. Bizimle benzer sonuçlara ulaşan çalışmalar mevcuttur [3,4,30].



Şekil 4.32 Mishin EAM ile 2916 atomlu Cu topağının değişen sıcaklıklardaki görüntüsü.

4.4. PSŞ VE PSŞO Cu (MISHIN EAM) Katı-Sıvı-Katı Faz Geçişi

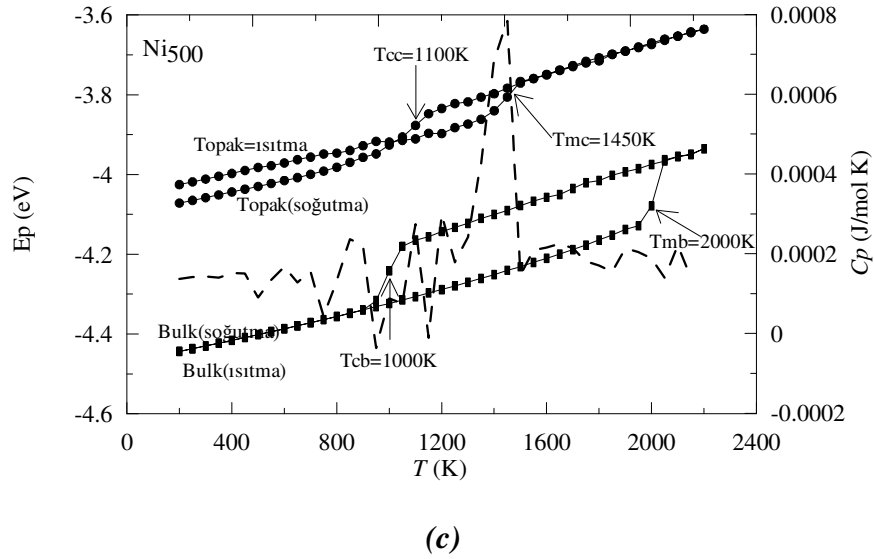
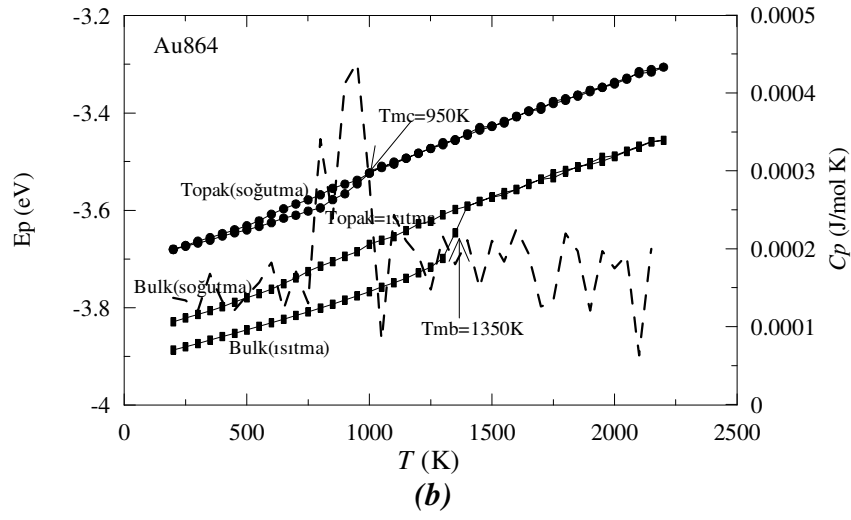
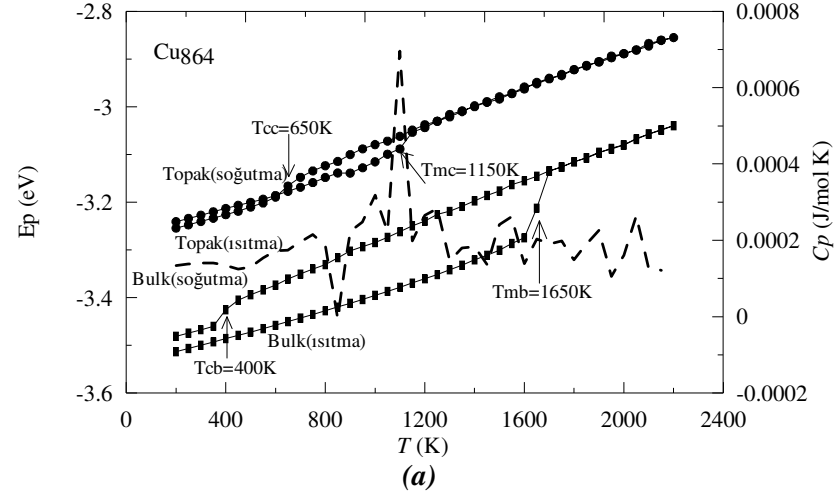
Bilindiği gibi, topakların erime ve donma davranışları hacimli sistemlere göre farklılık göstermektedir. Kısım 4.3 de PSŞO modellenmiş Cu için Mishin potansiyel fonksiyonu ile sadece erime davranışı incelenmiştir. Bu kısımda ek olarak PSŞO ve PSŞ Mishin EAM ile modellenmiş Cu, RAJ EAM ile modellenmiş Au ve VC EAM ile modellenmiş Ni kullanılarak katı-sıvı ve sıvı-katı faz çevrimi aynı şartlar altında incelenmiştir. Fortran programlama dilinde hazırlanan benzetim programında toplam 1950000 integrasyon adımı çalışılmıştır. Periyodik sınır şartlarının olmadığı 864 atomlu nano yapı Cu, Au ve 500 atomlu Ni topakları için potansiyel enerji ve ısı kapasitesi değişimleri belirlenmiştir. Isıtma sürecince sıcaklıkla orantılı

olarak artan potansiyel enerji, faz geçişi sıcaklığında süreksizlik göstermektedir. Eğrilerde meydana gelen ani değişimler faz geçişlerini ifade eder. Faz geçişini incelemek için bu kısımda ısı kapasitesi hesaplanmıştır. Burada ısı kapasitesi;

$$C_p(T)=\Delta H/ \Delta T \quad (5.1)$$

ifadesinden hesaplanmıştır.

864 atomlu PSS Cu için ısıtma işlemi boyunca, 1650K’de kristal yapının bozularak sıvı fazın oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Burada soğutma işlemi boyunca 400K’den itibaren katı fazın oluşmaya başladığı ve 350K’den itibaren kristal yapının meydana geldiği şekil 4.33(a) da gözlemlenmiştir. Aynı şekilde 864 atomlu PSSO Cu için, ısıtma işlemi boyunca 1150K de kristal yapının bozularak sıvı fazın oluşmaya başladığı ve soğutma işlemi boyunca 650K den itibaren katı fazın oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Kısım 4.3 de Cu nano topağı için elde edilen erime sıcaklığına göre yaklaşık 50K fazla çıkmasının sebebi olarak, benzetim çalışmalarında her bir sıcaklık için kullanılan integrasyon adımıının farklı olması ve sıcaklık artış miktarının farklı olması düşünölebilir. Aynı şekilde yapılan diğer çalışmalarda, 864 atomlu RAJ EAM ile modellenmiş Au için $T_{mc}=950K$, $T_{mc}=1350K$ şekil 4.33(b) de ve VC EAM ile modellenmiş 500 atomlu Ni için $T_{mc}=1450K$, $T_{mb}=2000K$, $T_{cc}=1100K$, $T_{mb}=1000K$ olduğu şekil 4.33(c) de gösterilmiştir. Buradaki erime ve donma döngüsünde histerisiz gözlemlenmiştir. Burada aynı sistemlerin erime sıcaklıları ile donma sıcaklıkları arasında farklılıklar görölmüştür. Bu fark, eriyen katı sistemin düzenli fcc yapısında olması ve bu fcc yapısının bozulması (yani sıvı faza dönüşmesi) için gerekli olan enerjinin yüksek olmasından ve düzensiz olan sıvı fazın düzenli katı faza dönüşmesi (atomları belirli bir fcc düzenine sokması) için gerekli enerjinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. şekil 4.33 de görölen histerisiz, düzenli (katı) fazdan düzensiz (sıvı) faza geçişin hacimli yapılara göre daha kolay olduğunu göstermiştir. Histerisiz etkiler ilk olarak Cu nano topaklarında gözlenmiştir ve bizimle benzer sonuçlara ulaşan çalışmalar mevcuttur [8,30].



Şekil 4.33 Hacimli ve nano yapıları *a)*864 atom sayılı Cu *b)*864 atom sayılı Au *c)*500 atom sayılı Ni metalleri için katı fazdan başlamak üzere ısıtma ve soğutma sürecinde potansiyel enerji ve ısı kapasitesi değişimi.

5. SONUÇLAR

- 500 ve daha az sayıda atom bulunduran hacimli sistemlerde erime sıcaklığı azalmakta ve daha fazla atom sayısına sahip olan sistemlerde erime sıcaklığı deneysel değerlere daha yakın bulunmaktadır.
- Hacimli Au, Cu, Ni metal sistemleri için erime sıcaklığının atom sayısı ile üstel olarak değiştiği fakat, atom sayısının $-1/3$ kuvveti ile doğrusal bir değişim sergilediği görülmüştür. Erime sıcaklığındaki en büyük dalgalanma Mishin EAM ile modellenen Cu sisteminde görülmektedir (Şekil 4.16). En az dalgalanma ise RAJ EAM Cu sisteminde bulunmaktadır (Şekil 4.14).
- RAJ EAM ile modellenmiş Au 2916 ve 4000 atomlu sistemlerin dönüşüm entalpilerinin en az olduğu görülmektedir (4.19). Bu davranış Cu ve Ni sistemlerinde de 2000 - 4000 atom arasında meydana gelmektedir. Bunun nedeni olarak, bu büyüklükteki moleküler dinamik hücreye sahip sistemlerde fonon davranışlarının etkin bir rol oynadığı ve bu sayılarda atom bulunduran sistemlerin daha kararlı davranışlar sergilediği düşünülebilir. Ayrıca, atom sayısının daha fazla artırılması halinde hesaplama sonuçlarının daha kararlı kaldığı da aynı şekillerde görülmektedir.
- Au model sistemine ait katılma sıcaklıklarının atom sayısı ile değişiminin aşırı dalgalanmasının nedeni olarak soğutma hızına bağlı hatalar düşünülebilir. Ancak, dalgalanmalara rağmen, genel olarak üstel bir azalmanın bulunduğu söylenebilir. Bu durumda atom sayısının daha fazla artması sonucunda katılma sıcaklığının atom sayısından bağımsız hale gelerek belirli bir denge değere ulaşacağı söylenebilir. Ayrıca sıvı katı geçişi grafiklerine göre, üstel azalma eğilimi de daha açık olarak görülmektedir. Buradan, dalgalanmanın nedeni olarak kullanılan EAM yönteminin de etkisinin olabileceği söylenebilir. Bununla birlikte, üstel azalma davranışının sistemden ve EAM yönteminden bağımsız olduğu sonucuna ulaşmak mümkündür.
- Au ve Cu model sistemlerinin katılma entalpilerinin atom sayısı ile değişimlerinin genel özelliği, katılma entalpisi değerinin atom sayısı ile üstel olarak artmasıdır.
- VC EAM ile modellenen Ni sistemi için en fazla 500 atoma kadar ve RAJ EAM ile modellenen Au sistemi için en fazla 864 atoma kadar yapılan benzetim çalışmalarında sistemlerin kararlı kaldığı görülmüştür. Ayrıca RAJ EAM ile modellenen Cu sistemi için kararlı kalan bir model oluşturulamamıştır. Bunun nedeni olarak, kullanılan EAM yöntemlerinin bu tür uygulamalara uygun olmaması veya Parrinello-Rahman moleküler dinamik benzetimlerinin yapısı gösterilebilir. Çünkü, Parrinello-Rahman yöntemi, özellikle moleküler dinamik hücre eksenlerine ve bunların dinamik süreçlerine duyarlı olarak geliştirilmiştir. Oysa, sınır şartlarının

kaldırılması durumunda sistemin sınır tanımlamasının ve dolayısı ile hacim tanımlamasının hatalara neden olabileceği düşünülebilir.

- Mishin EAM ile modellenen PSSO Cu sisteminin artan atom sayıları için erime sıcaklıklarının üstel arttığı ve erime sıcaklığının $N^{-1/3}$ karşı değişiminin lineer olarak değiştiği görülmüştür.
- PSS ve PSSO sistemlerin artan atom sayısı ile erime sıcaklıklarının üstel olarak değiştiği fakat PSS sistemlerde daha büyük atom sayısına sahip sistemlerde erime sıcaklığının artışının azaldığı gözlenmiştir.
- Nano ölçekteki topağın erimesinin heterojen bir davranış sergilediği, erime olayının belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği için hacimli yapılara göre farklı bir erime davranışı gösterdiği sonucuna varabiliriz. Aynı zamanda topaklarda erime, topağın dış kısmından içine doğru olduğu görülmüştür.
- PSS ve PSSO Mishin EAM ile modellenen Cu, RAJ EAM ile modellenen Au ve VC EAM ile modellenen Ni sistemlerinin katı-sıvı-katı faz döngüsünde görülen histerisiz, topaklarda katı-sıvı-katı faz geçişinin hacimli yapılara göre daha kolay olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Schmidt, M., Haberland, H., Phase Transitions in Clusters, C.R. Physique, 3 (2002) 327-340.
2. Landman, U., and Luedtke, W.D., Small is different: energetic, structural, thermal and mechanical properties of passivated nanocluster assemblies, Faraday Discuss, 125 (2004) 1-22.
3. Proykova, A. and Berry, R.S., Insights into phase transitions from phase changes of clusters, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 39 (2006) R167–R202.
4. Fang, K.C., Weng, C.I., An investigation into the melting of silicon nanoclusters using molecular dynamics simulation, Nanotechnology, 16 (2005) 250-256.
5. Li, T.X., Ji, Y.L., Yu, S.W., Wang, G.H., Melting Properties of Noble Metal Clusters, Solid State Comm., 116 (2000) 547-550.
6. Qi, W.H., Wang, M.P., Zhou, M., Shen, X.Q., Zhang, X.F., Modeling cohesive energy and melting temperature of nanocrystals, Journal of Physics and Chemistry of solids, 67 (2006) 851-855.
7. Ma, M., Lu, W., Huang, J., Molecular Dynamics Studies of the Kinetics of Phase Changes in Clusters II: Crystal Nucleation from Molen (RbCl)₂₅₆ and (RbCl)₅₀₀ Clusters, J. Solid State Chem., 165 (2002) 289-296.
8. Qi, Y., Çağın, T., Johnson, W. L., Goddard, W.A., Melting and Crystallization in Ni Nanoclusters: The Mesoscale Regime, J. Chem. Phys., 115 (2001) 385-395.
9. Wang, L., Zhang, Y., Bian, X., Chen, Y., Melting of Cu Nanoclusters by Molecular Dynamics Simulation, Physics Letters A, 310 (2003) 197-202.
10. Gates, T.S., Odegard, G.M., Frankland, S.J.V., Clancy, T.C., Computational materials: Multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials, Comp. Sci. and Tech., 65(15-16) (2005) 2416-2434.
11. Meyers, M.A., Mishra, A., Benson, D.J., Mechanical properties of nanocrystalline materials, Progress in Materials Science, 51 (2006) 427-556.
12. Zheng, G.P., Li, M., Crystal Instability in Nanocrystalline Materials, Acta Materialia, 55 (2007) 5464-5472.
13. Ozgen, S., Duruk, E., Molecular dynamics simulation of solidification kinetics of aluminium using Sutton-Chen Version of EAM, Materials Letters, 58 (2004) 1071-1075.
14. Celik, F.A., Ozgen, S., Yıldız, A.K., A molecular dynamics study on intermediate structures during transition from amorphous to crystalline state, Molecular Simulation, 32(6) (2006) 443-449.

15. Kazanc, S., Celik, F.A., Yildiz, A.K., Ozgen, S., Pressure Effect on Intermediate Structures during Transition from Amorphous to Crystalline States of Copper, *Comp. Mat. Sci.*, 40 (2007) 179-185.
16. Erkoç, Ş., Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties, *Physics Reports*, 278 (1997) 79-105.
17. Daw, S.M., Baskes, M.I., Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals, *Physical Review B*, 29 (1984) 6443-6453.
18. Shim, J.H., Lee, B.J., and Cho, Y.W., Thermal stability of unsupported gold nanoparticle: a molecular dynamics study, *Surface Science*, 512 (2002) 262-268.
19. Qi, Y., Çağın, T., Kimura, Y., and Goddard, W.A., Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni, *Physical Review B*, 59 (1999) 3527-3533.
20. Nayak, S.K., Khanna, S.N., Rao, B. K., and Jena, P., Thermodynamics of small nickel clusters, *J. Phys.: Condens. Matter*, 10 (1998) 10853-10862.
21. Porter, D. A. ve Easterling, K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1, Second Edition, Chapman & Hall, T. J. Press (Padstow) Ltd., UK., (1992).
22. Haasen, P., *Physical Metallurgy*, Second Ed., Cambridge University Press, UK., (1992).
23. Golovnev, I.F., Golovneva, E.I., Fomin, V.M., The influence of a nanocrystal size on the results of molecular-dynamics modeling, *Comp. Matter. Sci.*, 36, (2006) 176-179.
24. http://www.phys.washington.edu/users/bulgac/int_98.html
25. <http://www.phys.canterbury.ac.nz/research/nano/clusters.shtml>.
26. Hui, L., Feng, D., Jinlan, W., Xiufang, B., Guanghou, W., Structural studies of clusters in melt of FeAl compound, *J. Chem. Phys.*, 114 (2001) 6413-6416.
27. Liu, C.S., , Zhu, G., Xia, J., Sun, D.Y., Cooling rate dependence of structural properties of aluminium during rapid solidification, *J. Phys.: Condens. Matter*, 13 (2001) 1873-1890.
28. Jiang, Q., Li, J.C., Chi, B.Q., Size-dependent cohesive energy of nanocrystals, *Chemical Physics Letters*, 366 (2002) 551-554.
29. Arslan, H., Güven, M.H., Melting dynamics and isomer distributions of small metal clusters, *New Journal of Physics*, 7 (2005) 60 (1-22).
30. Wang Y., Teitel S., Dellago C., Melting Icosahedral Gold Nanoclusters from Molecular Dynamics Simulations, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 214722
31. Zhi-Min, W., Xin-Qiang W. And Yuan-Yuan Y., Molecular Dynamics Simulation of Thermodynamical Properties of Copper Clusters, *Chin. Phys. Soc. And IOP Publishing Ltd.* 1009-963 (2007) 16 (02)/405–410.

32. Lu, J., and Szpunar, J. A., Molecular-Dynamics Simulation of Rapid Solidification of Aluminum, *Acta Metall. Matter*, 41(8) (1993) 2291-2295.
33. Vvedensky, D.D., Multiscale modelling of nanostructures, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R1537–R1576.
34. Baletto, F., Mottet, C., Ferrando, R., Freezing of silver nano droplets, *Chemical Physics Letters*, 354 (2002) 82–87.
35. Haile, J.M., *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*, John Wiley & Sons, Inc., 1992, Canada.
36. Özgen, S., “Sayısal hesaplama yöntemlerinin şekil hatırlamalı alaşımlarda difüzyonsuz dönüşümlere uygulanması”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 145 (1997).
37. Parrinello, M., and Rahman, A., Crystal structure and pair potentials: a molecular-dynamics study, *Phys. Rev. Lett.*, 45, N:11, (1980), 1196–1199.
38. Parrinello, M., and Rahman, A., Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method, *J. Appl. Phys.*, 52, N.12, (1981), 7182–7190.
39. Verlet, L., Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.*, (1967) 159, 98.
40. Finnis, M.W., and Sinclair, J.E., A Simple empirical N-body potential for transition metals, *Philos. Mag.*, (1984), A, 50, No.1, 45-55.
41. Voter, A. F., and Chen, S. P., Accurate interatomic potentials for Ni, Al and Ni₃Al, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Eds.: Siegel, R. W., Weertman, J. R., and Sinclair, R., MRS–82, (1987) 175-180.
42. Johnson, R. A., Analytic nearest-neighbor model for fcc metals, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 3924
43. Sutton, A.P., Chen, J., Long-range Finnis-Sinclair potentials, *Philos. Mag. Lett.*, 61 (1990) 139-146.
44. Mishin, Y., Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, D. A., Voter, A. F., Kress, J. D., Structural stability and lattice defects in copper: *Ab initio*, tight-binding, and embedded-atom calculations, *Physical Review B*, 63 (2001) 224106.
45. Boolchand, P., *Insulating and Semiconducting Glasses*, Series on Directions in Condensed Matters Physics, vol. 17, World Scientific, 2000.
46. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., 1996, New York.

ÖZGEÇMİŞ

Özge ÖZTÜRK

Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü
23119, ELAZIĞ
Tel: 0 (424) 2477754, 0 (506) 9305058
e-mail: ozgeozgenozturk@yahoo.com

Kişisel Bilgiler :

Doğum Tarihi : 13.12.1982
Doğum Yeri : Elazığ
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Evli

Eğitim :

İlköğretim :

1989-1994 Dumlupınar ilkokulu, Elazığ

Ortaöğretim:

1994-1997 Dumlupınar ilköğretim okulu, Elazığ

Lise :

1997-2000 Mehmet Akif ERSOY Lisesi, Elazığ

Lisans :

2001-2005 Fırat Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi öğretmenliği Bölümü,
Elazığ

Yüksek Lisans :

2005-2008 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

Tez Konusu : Nano Yapılı Geçiş Metallerinde Katı-Sıvı Faz Dönüşümlerinin
Moleküler Dinamik Benzetimi

Danışman : Doç. Dr. Soner ÖZGEN