

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO YAPILI AMORF METALLERİN DURUM DENKLEMLERİNİN
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ**

Levent SONGUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ
2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO YAPILI AMORF METALLERİN DURUM DENKLEMLERİNİN
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ**

Levent SONĞUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez, ... / / Tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Soner ÖZGEN

Üye:

Üye:

Üye:

Üye:

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

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her konuda bana ışık tutup, yol gösteren ve bu tez çalışmasının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Doç. Dr. Soner ÖZGEN'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, her zaman beni destekleyen anneme, babama ve kardeşlerime, nişanlım Elif ULUĞ'a ve tez çalışmam boyunca her türlü konuda yardımını esirgemeyen arkadaşım Murat KARAKAŐ'a teşekkür ederim.

Levent SONĞUR

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
TABLolar LİSTESİ	V
SİMGELER	VI
KISALTMALAR	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
2. NANO YAPILAR VE NANOTEKNOLOJİ	5
3. AMORF KATILAR	8
4. DURUM DENKLEMLERİ	13
4.1 Sonlu Zorlanma Teorisi	14
4.2 Durum Denklemlerinin Çıkarılması	16
4.3 Birch-Murnaghan Durum Denklemi	19
4.4 Vinet Durum Denklemi	20
4.5 Davydov Durum Denklemi	21
5. MOLEKÜLER DİNAMİK HESAPLAMA YÖNTEMİ	22
5.1 Parrinello-Rahman Moleküler Dinamik Yöntemi	23
5.2 Gömülmüş Atom Metodu	24
5.2.1 Voter-Chen potansiyel yaklaşımı	25
5.2.2 Johnson potansiyel yaklaşımı	26
5.3 Hazırlık Aşaması	27
5.4 Dengeleme Aşaması	28
5.5 Sonuç Analizi	29
5.5.1 Termodinamik analizler	29
5.5.2 Radyal dağılım fonksiyonları	29
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	31
6.1 Voter-Chen ve Johnson Potansiyel Fonksiyonları	32
6.2 Kristal Yapılı Modeller için Durum Denklemleri	35
6.2.1 Polinomik durum denklemleri	35
6.2.2 Termodinamik yüzey denklemleri	38

6.3 Amorf Yapılı Modeller için Durum Denklemleri	43
6.3.1 Polinomik durum denklemleri	43
6.3.2 Termodinamik yüzey denklemleri	45
6.4 Nano Yapılı Ni ve Nano Yapılı Amorf Ni için Durum Denklemleri	48
6.4.1 Atom sayısına bağlı enerji değişimi	48
6.4.2 Nano yapıların durum denklemleri	52
7. SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

	sayfa
Şekil 2.1 Moleküler topluluktan yapısal mekaniğe oluşumlar [2]	5
Şekil 2.2 Nano yapıli kristallerin sınıflandırılması [6]	7
Şekil 3.1 Amorf oluşum bölgesinde viskozitenin sıcaklıkla değişimi [25]	9
Şekil 3.2 Amorf bir katı için ısı kapasitesinin C sıcaklıkla değişimi [25]	10
Şekil 3.3 Atomik konfigürasyona karşı serbest enerji değişimi [25]	10
Şekil 3.4 Sıvı halden kristal ve cam haline geçiş [29]	11
Şekil 3.5 4×10^{13} K/s'lik bir soğutma hızında Ag_3Au için cam geçiş sıcaklığının Went-Abraham Oranı ile belirlenmesi ($T_g \approx 800$ K) [26]	12
Şekil 5.1 Kare ortalama yerdeğiştirme gösterimi [53]	30
Şekil 5.2 Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları [52]	30
Şekil 6.1 Voter-Chen EAM yaklaşımı için gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğu ile değişimi.....	33
Şekil 6.2 Voter-Chen EAM yaklaşımı için gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğu ile değişimi.....	33
Şekil 6.3 Johnson EAM yaklaşımı için gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğu ile değişimi	34
Şekil 6.4 Johnson EAM yaklaşımı için gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğu ile değişimi	34
Şekil 6.5 300K deki Ni için izoterm eğrileri.....	36
Şekil 6.6 300K deki Cu için izoterm eğrileri	38
Şekil 6.7 300K de Ni için simülasyon sonuçlarından ve yüzey denkleminde elde edilen P - V eğrileri.....	39
Şekil 6.8 a) 500 atomlu kristal Ni için simülasyon sonuçlarından elde edilen P - V - T yüzeyi. b) Kristal Ni için elde edilen yüzey denkleminin ürettiği yüzey.....	40
Şekil 6.9 300K de Cu için simülasyon sonuçlarında ve yüzey denkleminde elde edilen P - V eğrileri.....	41
Şekil 6.10 a) 500 atomlu kristal Cu için simülasyon sonuçlarından elde edilen PVT yüzeyi. b) Kristal Cu için elde edilen üç boyutlu denklemin ürettiği yüzey.....	42
Şekil 6.11 Amorf Ni için radyal dağılımı grafiği.....	43
Şekil 6.12 Amorf Ni için 300K sıcaklıkta simülasyon sonuçlarından elde edilen P - V eğrisi.....	44
Şekil 6.13 Amorf yapıli Nikel için a) benzetim sonuçlarından elde edilen yüzey , b) denklemden elde edilen yüzey	46
Şekil 6.14 Nikelin amorf ve kristal yapıları için elde edilen yüzey denklemlerinden çizilen P - V grafiği.....	47

Şekil 6.15 Nano yapıli Ni ve amorf Ni için, a) atom sayısına bağlı potansiyel enerji değişimi, b)atom sayısına bağlı entalpi değişimi.....	49
Şekil 6.16 Nano yapıli Nikelin kristal ve amorf fazları için atom sayısına bağlı, a) entalpi, b) potansiyel enerji, doğrusal değişim grafikleri.....	50
Şekil 6.17 Nano yapıli kristal ve amorf fazlı nikelin farklı atom sayılarındaki atomik dizilişi.....	51
Şekil 6.18 500 atomlu nano yapıli amorf Ni için sayıca atomik yoğunluğun radyal profili.....	54
Şekil 6.19 500 atomlu nano yapıli kristal ve nano yapıli amorf Ni için sayıca atomik yoğunluğun sıcaklığa bağlı değişimleri.....	54
Şekil 6.20 500 atomlu nano yapıli kristal, hacimli kristal ve nano yapıli amorf Ni için atomik hacmin sıcaklığa bağlı değişimleri.....	55

TABLÖLER LİSTESİ

	sayfa
Tablo 5.1 Voter-Chen EAM yaklaşımının Ni için potansiyel parametreleri [49].....	26
Tablo 5.2 Johnson EAM yaklaşımının Cu için potansiyel parametreleri [50].....	27
Tablo 6.1 Ni ve Cu için kullanılan V_0 (atomik hacim), K_0 (hacim modülü) ve K_0' (sıfır basınçta hacim modülünden türetilen basınç) parametreleri [54].....	35
Tablo 6.2 Nikel için MD simülasyonlarından elde edilen; 300K sıcaklıkta basınca bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri.....	35
Tablo 6.3 Nikel için 0GPa basınçta sıcaklığa bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri..	36
Tablo 6.4 Ni için elde edilen Polinomsal eğri denkleminin parametreleri.....	36
Tablo 6.5 Bakır için MD simülasyonlarından elde edilen; 300K sıcaklıkta basınca bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri.....	37
Tablo 6.6 Bakır için 0GPa basınçta sıcaklığa bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri..	37
Tablo 6.7 Ni için elde edilen Polinomsal eğri denkleminin parametreleri.....	38
Tablo 6.8 Ni ve Cu için belirlenen yüzey denklem parametreleri.....	39
Tablo 6.9 Amorf yapıdaki nikel için MD simülasyonlarından elde edilen; 300K sıcaklıkta basınca bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri.....	43
Tablo 6.10 Amorf yapıdaki nikel için 0GPa basınçta sıcaklığa bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri	44
Tablo 6.11 Denklem 6.4 parametreleri	44
Tablo 6.12 Amorf Nikel için elde edilen denklem (6.5) parametreleri.....	45
Tablo 6.13 nano yapıli nikelin kristal ve amorf fazlarının atom sayısına bağlı entalpi ve potansiyel enerji değişimi.....	48

SİMGELER

$\mathbf{A}(t), \mathbf{B}(t), \mathbf{C}(t)$: Moleküler dinamik hücresinin zamana bağlı eksen vektörleri

a_0 : Denge örgü sabiti

E : Enerji

E_c : Kohesif enerji

$\mathbf{F}_i$: i atomu üzerine etkiyen toplam kuvvet

$\mathbf{G}$: $\mathbf{h}^T \mathbf{h}$ ile tanımlanan bir metrik tensör

G : Gibbs serbest enerjisi

$g(r)$: Radyal dağılım fonksiyonu

H : Helmholtz serbest enerjisi

$\mathbf{h}$: Parrinello-Rahman moleküler dinamik hücre matrisi

H_0 : Referans durumu için serbest enerji

k_B : Boltzman sabiti

K_T : İzotermal hacim modülü

L : Lagrange fonksiyonu

m_i : i atomunun kütlesi

N : Atom sayısı

P : Basınç

r_0 : Denge bağ uzunluğu

$\mathbf{r}$: Konum vektörü

$\dot{\mathbf{r}}_i$: i atomunun hızı

$\ddot{\mathbf{r}}_i$: i atomunun ivmesi

$\hat{\mathbf{r}}_{ij}$: i ve j atomları arasındaki yerdeğiştirme vektörünün $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ birim vektörü

$\mathbf{s}_i$: Parrinello-Rahman moleküler dinamik hücresinde konum skala vektörü

T : Sıcaklık

T_f : Normal donma noktası

T_g : Cam geçiş sıcaklığı

T_g^{WA} : Wendt-Abraham geçiş sıcaklığı

T_{ref} : Moleküler dinamikte referans sıcaklığı

V : Hacim

v : Atomik hız

W : Örgü potansiyel enerjisi

$\Phi(r_{ij})$: Atomlararası etkileşme enerjisi

α	: Termal genleşme katsayısı
β	: Termostat işleminde hız skalalama faktörü
ΔE	: Enerji değişimi
Δt	: İntegrasyon adım büyüklüğü
$\rho(r)$	: Elektrostatik yük yoğunluğu
$\bar{\rho}_i$	: i atomunun bulunduğu konumdaki elektron yoğunluğu
η	: Viskozite katsayısı
Π	: Mikroskobik zor tensörü

KISALTMALAR

BCC	: Cisim merkezli kübik birim hücre
EAM	: Gömülmüş atom metodu
EOS	: Equation of state – Durum denklemi
FCC	: Yüzey merkezli kübik birim hücre
FS	: Finnis-Sinclair
LJ	: Lennard-Jones
MD	: Moleküler dinamik
MDH	: Moleküler dinamik hücresi
(<i>NPH</i>)	: Parçacık sayısı, basınç ve entalpinin sabit olduğu bir istatistik topluluk
(<i>NVE</i>)	: Parçacık sayısı, hacim ve enerjinin sabit olduğu bir istatistik topluluk
PEF	: Potansiyel Enerji Fonksiyonu
PR	: Parrinello ve Rahman
RDF	: Radyal dağılım fonksiyonu
SC	: Sutton-Chen
VC	: Voter-Chen

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANO YAPILI AMORF METALLERİN DURUM DENKLEMLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

Levent SONĞUR

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
2007, Sayfa : 60

Durum denklemleri, maddelerin termodinamik parametrelerini hesaplamak için kullanılmaktadır. Moleküler dinamik benzetim metotları, analitik yaklaşımlara alternatif olarak bu hesapları yapmak için kullanılabilir.

Bu tez çalışmasında, moleküler dinamik benzetim metodu kullanılarak, nikel ve bakır metalleri için izoterm ve izobar eğrileri elde edilmiştir. Nikel sisteminin atomları arasındaki fiziksel etkileşimler Voter-Chen tipi gömülmüş atom metodu ile, bakır metali için de Johnson tipi gömülmüş atom metodu kullanılarak modellenmiştir. Çalışmalarda, periyodik sınır şartlarının kullanıldığı ve kullanılmadığı iki grup moleküler dinamik benzetimi gerçekleştirilmiştir. Sınır şartlarının kullanıldığı sistemler “hacimli - bulk” olarak, sınır şartlarının uygulanmadığı sistemler ise “nano yapı” olarak isimlendirilmiştir. Her iki grup çalışmada da, hızlı soğutma tekniği kullanılarak elde edilmiş amorf yapılar incelenmiştir. Nikel metali için 108 - 6912 arasında atom bulunduran nano yapıların ve aynı şekilde bu sistemlerin amorf fazlarının termodinamik özellikleri incelenmiştir. Bu yapıların atom sayısına bağlı entalpi ve potansiyel enerji değişimleri karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.

Elde edilen verilerden $V=f(P, T)$ denklemleri ve yüzey grafikleri oluşturuldu. Sonuçlar, Vinet, Birch-Murnaghan ve Davydov durum denklemleri ile karşılaştırılarak tartışıldı. Moleküler dinamik yöntemle belirlenen sonuçların analitik hesaplamalarla tutarlı olduğu görüldü. Ayrıca, nano yapıli amorf sistemlerin hacimlerini belirlemek için farklı bir yöntem denendi ve uygun sonuçlar ürettiği görüldü. Buna göre, nano yapıli sistemlerin hem hacimli kristal yapılara göre hem de amorf fazlı yapılarına göre daha yoğun yapılandıkları tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Moleküler dinamik benzetimi, durum denklemleri, amorf yapılar, nano yapılar, termodinamik parametreler.

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF EQUATIONS OF STATE FOR NANO-STRUCTURED AMORPHOUS METALS BY MOLECULAR DYNAMICS METHOD

Levent SONĞUR

Firat University,
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
2007, Page : 60

Equations of state are used to calculate the thermodynamics parameters of matters. Instead of analytical calculations, the molecular dynamics simulation methods as alternative approach can be used to calculate equations of state.

In this thesis, the isotherm and isobar curves for nickel and copper metals have been obtained by using molecular dynamics simulations. Voter-Chen and Johnson type of embedded atom methods have been used for modeling the physical interactions between atoms of nickel and copper, respectively. The molecular dynamics method have been carried out in two different ways. In the first, which is called bulk-structured, periodic boundary conditions were acted on the molecular dynamics cell while in the second, called nano-structured, periodic boundary conditions were not acted. In the both applications, thermodynamics properties of the amorphous model systems obtained by rapid quench technique applied in an another molecular dynamics simulation have been investigated. The thermodynamics properties of nano structures and its amorphous phases consisting of different number of atoms varying from 108 to 6912 have been investigated. The variation of enthalpy and potential energy with the number of atoms have been analyzed with respect to each other.

$V=f(P, T)$ relations and its surface graphs have been produced from the obtained results. The results have been discussed by comparing the calculated results with those obtained from Vinet, Birch-Murnaghan and Davydov equations of state. It has been concluded that the results from molecular dynamics simulations are in consistent with those from the analytical expressions. In addition, a different method to calculate the volume of nano-structured amorphous systems have been developed and its results are in good agreement with experimental data. It has been determined by this method that the nano-structured systems are more densely formed as compared to both bulk crystals and amorphous structures.

Keywords: Molecular dynamics simulation, equation of state, amorphous structures, nano structures, thermodynamic parameters.

1. GİRİŞ

Çağımızın ve geleceğin teknolojisi olan nanoteknoloji gittikçe ilgi çekmekte ve çalışma alanını gün geçtikçe artırmaktadır. Bilgisayar, elektronik, tıp, malzeme bilimi ve boya sanayisi gibi birçok alanda kaçınılmaz olan nanoteknoloji, fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerin de ortaklaşa çalışmasını sağlamaktadır. Gelişmiş ülkelerin nanoteknolojiye yaptıkları yatırımların günden güne artması ve bu konudaki araştırmaların hızla ilerlemesi bu teknolojinin önemini daha açık bir şekilde göstermektedir. Fiziksel olarak metrenin milyarda biri şeklinde ifade edilen nano ölçekte geçerli olacak fizik kurallarının belirlenmesi çok önemlidir. Bu konuda yapılan çalışmalar ve çözülen problemler bu teknolojinin gelişmesini sağlayacaktır.

Nanoteknoloji, atom ve moleküllerin madde içindeki yerlerini tek tek işleme ve yeniden düzenleme yoluyla kullanışlı malzemeler, araçlar ve sistemler oluşturma sanatı ve bilimi olarak tanımlanabilir [1]. Nanoteknolojinin ve nano yapı malzemelerin araştırmalarının kökeni 1959'da Richard Feynman tarafından verilen bir seminer notuna dayandırılabilir. Bu notta Feynman, küçük skalada nesnelerin kontrol edilme ve düzenlenmesi problemine bir öneride bulunmuştu. Sözüünü ettiği skala; o günün bilim adamlarınca tanınan fakat keşfedilmemiş atomik skalaydı [2]. Maddenin atomik katmanda işlenebilme olasılığını ilk kez dile getiren Richard Feynman, Nanoteknoloji için şunları söylemiştir: "Nanoteknoloji, öyle zannediyorum ki kaçınılmaz bir gelişme olacaktır." Nanoteknolojinin mevcut bilimsel ve teknolojik düzeni kökten değiştireceği daha o dönemde tahmin edilmekteydi. Dolayısıyla, nanoteknolojinin gelişini heyecanla bekleyen kişilerin, onunla birlikte gelen yeni değişikliğe kendilerini iyice hazırlamalarında ve bu yeni teknolojinin doğuracağı sayısız fırsattan faydalanacak şekilde pozisyon almalarında fayda vardır [1]. Bütün bu gelişmelere karşın, nano ölçekte maddelerin davranışlarını açıklamaya yönelik çok fazla bilimsel teori bulunmamaktadır. Bu nedenle, nano teknoloji alanındaki pek çok problem çözüm beklemektedir. Nano-topak araştırmaları, topak yapı malzemeler ve nanoteknolojideki potansiyel uygulamalar fazla dikkat çeken konulardandır [3]. Fizik bilimi açısından bu problemler genel olarak; mekanik özelliklerin, optik özelliklerin ve termodinamik özelliklerin belirlenmesi ve gerekli teorik kuramların oluşturulması şeklinde ifade edilebilir.

Nanometre, ölçekteki öyle bir sihirli noktadır ki, bu noktada el yapımı araçlar, atom ve molekülleri tek tek işleyebilirler. Elektrik iletkenliğinden, optik, manyetik ve termal özelliklere kadar her şeyin, kullanılan malzemenin atomik yapısına ve bileşimine bağlı olarak değiştirilebilme potansiyeli vardır. Dolayısıyla maddenin atomlarını seçici bir şekilde düzenleyerek metalden seramiğe, polimerden yarıiletken, camdan kompozitlere kadar her şey alışılmışın dışında bir performans gösterecek şekilde yapılandırılabilir. Atomik yerleşimleri

işlemeyi başarabilirsek, neredeyse her üründe, oyunun kuralı baştan aşağı değişir. Nanoteknoloji gelişmeleri sayesinde, atomların, kimyasal, elektriksel, yapısal, optik ve manyetik özelliklerinin daha iyi anlaşılmasının bir sonucu olarak, bilim adamları ve araştırmacılar, bugüne kadar hiç var olmamış, tamamıyla yeni malzemeler hayal etme, tasarlama ve oluşturma gücüne sahip olabileceklerdir. Şimdiye kadar olan gelişmeler, mevcut malzemelere karbon nano tüpler ya da tekil nano-parçacıklar ekleyerek geliştirmeyle alakalıyken, bu dönemde, malzeme bilimi gelişerek öyle bir noktaya gelecektir ki, daha önce hiç var olmamış malzemelerin, istenilen özelliklerle oluşturulması mümkün olabilecektir [1].

Teknolojik gelişmeler hızla ilerlerken, malzeme bilimi de gelişmekte ve sürekli amaca uygun, daha nitelikli malzemeler geliştirme yolunda çalışmalar yapılmaktadır. Bu bağlamda amorf katıların ilginç özellikler göstermesi ilgi çekmiştir ve amorf katılar ile ilgili araştırmalar gittikçe artmaktadır. Amorf özellikteki maddeler, elektriksel iletkenlik ve manyetik özellik olarak kristal yapıli maddelere göre daha çok ilgi çekmektedirler [4]. Metaller ve metal alaşımları genellikle katı fazda kristal özellik gösterir. Ancak bu malzemeler, sıvı fazdayken kristalleşmeye izin vermeyecek büyüklükte hızlı soğutulduklarında sıvı metal içerisindeki atomlar, düzenliliğin atomun sadece en yakın komşuluklarına kadar uzandığı kısa mesafe düzenine sahip atomik kümeler oluşturma eğiliminde olurlar. Bu durum, malzemelerin amorf özellik kazanmasına neden olur. Amorf maddeler genel olarak atomik düzeni olmayan düzensiz maddelerdir ve düzenlilik sadece en yakın komşu atomlar arası uzaklıklardadır [5]. Bu mesafenin kısa olması amorf tanıtıcı bir özelliktir. Amorf katılar termodinamik olarak yarı-kararlı durumdadırlar ve uygun şartlar altında daha kararlı hale geçerler. Kristalizasyon için gerekli sürücü kuvvet, kristal ve amorf haller arasındaki Gibbs serbest enerjisindeki farktır. Genellikle amorf katılar, ısıli işleme, ışınlamaya veya mekanik aşındırmaya maruz kaldıkları zaman polikristal fazlara geçebilirler. Bu tekniklerden biri olan geleneksel ısıli işlem, amorf katıların incelenmesinde yaygın kullanılan bir tekniktir [6]. Amorf katıların tamamen kristalleşmesi, nano-kristal malzemelerin sentezi için umut vericidir; çünkü bazı nadir avantajlara sahiptir. Bunlardan en önemlileri; gözeneksiz ürün ve nano-kristal sentezinin kolaylığı, metaller arası aşırı doymuş metalik katı çözeltiler ve kompozitlerdir [6].

Böyle ilginç özellikler gösteren amorf katılar ile teknolojinin devrimi olarak görülen nanoteknolojinin birleşimi yani nano yapıli amorf katıların ne gibi özellikler göstereceği merak edilen bir konudur. Bu nedenle, nano yapıli amorf katıların daha da ilginç özelliklere sahip olabileceği düşünülmektedir.

Maddelerin termodinamik özelliklerini incelemek için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı izoterm ve izobar eğrilerinin elde edilmesidir. Ayrıca, son zamanlarda üç boyutlu yüzey grafikleri geliştirilerek, sıcaklık-hacim-basınç ilişkisini veren

durum denklemleri (equations of state - EOS) oluşturulmuştur. Durum denklemleri, özellikle katı maddelerin yüksek basınç altındaki termodinamik özelliklerinin incelenmesinde oldukça kullanışlıdır. Dünyanın iç katmanları olan çekirdek ve katmanlar gibi kısımların araştırmasında, bu bölgelerin madde bileşimleri doğrudan gözlemlenemesinden dolayı, yüksek basınç laboratuvarlarında oluşturulan durum denklemleri kullanılır [7]. Bunun yanı sıra, durum denklemleri, maddelerin termodinamik özelliklerinin incelenmesinde ve parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan teorik yöntemler için iyi bir araçtır. Genel bir durum denklemi formu mevcutsa, katıların, deneysel olarak ulaşılamayacak yüksek basınç özellikleri ve buna benzer termodinamik parametreleri teorik olarak hesaplanabilir [8]. Yüksek basınç altında katıların termodinamik özellikleri, jeofizik, malzeme bilimi ve mühendislik gibi alanlarda büyük ilgi görmektedir [9].

Fiziksel olarak deney yapma olanağı olmayan birçok alanda bilgisayar benzetimleri bu boşluğu kapatarak, bilgisayar ortamında sanal deneyler yapılmaktadır. Yapılan bu deneylerin, uygun modeller kullanıldığında gerçek deneylerle yakın bir uyum gösterdiği görülmüştür. Yaygın olarak kullanılan bilgisayar benzetimlerinden birisi Moleküler Dinamik (MD) yöntemidir. MD benzetim yöntemi, fizik, kimya ve materyal biliminde geniş bir şekilde kullanılan etkili bir araçtır [10]. MD yöntemi, belirli bir sistem için tanımlanan Newton hareket denklemlerinin sayısal integrasyonu yardımıyla, sistemin faz uzayındaki yörüngesini elde etmeyi amaçlar [11, 12]. Hareket denklemleri içinde yer alan kuvvet terimleri, parçacıkların birbirleriyle fiziksel etkileşmelerini temsil eden bir model potansiyel enerji fonksiyonundan türetilir. Faz uzayında teorik olarak denge durumuna yerleşen sistem, gerçek bir fiziksel sistemin pek çok özelliğini doğru olarak yansıtır [13].

Nano-yapılar üzerine yapılan çeşitli çalışmalardan birkaç tanesini sıralarsak; Golovnev ve arkadaşları kritik nano-kristal büyüklüğüne bağlı olarak, nano-kristal yapıları malzemelerin MD benzetimlerini kullanarak nano-kristal modelleme ile mekanik zor-zorlanma değişimlerini incelemişlerdir [14]. Landman ve Luedtke, bastırılmış nano yapı topluluklarının yapısal, mekanik ve termodinamik özellikleri üzerine MD çalışmaları yapmışlardır. Aynı araştırmacılar ayrıca, alkylthiol molekülleri ile pasifleştirilmiş (passivated) altın nano-kristalleri yapısal, mekanik ve temel özellikleri açısından MD benzetimleri ile incelemişlerdir [15]. Qi ve arkadaşları MD benzetimlerini kullanarak Ni nano-topakların erime ve kristalizasyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır [16]. Qi, nano-topakların büyüklüğüne bağlı olarak, şekil ve kohesif enerji değişimlerini araştırmıştır [17].

Durum denklemleri ile ilgili çalışmalar, Lagrangian üzerinden zorlanmanın Eulerian tanımlaması yapılarak; Davies (1973), Mao ve Bell (1979), Knittle ve Jeanloz (1987), Richet (1989) gibi bilim adamları tarafından geliştirilmiştir. Son zamanlarda en çok kullanılan durum

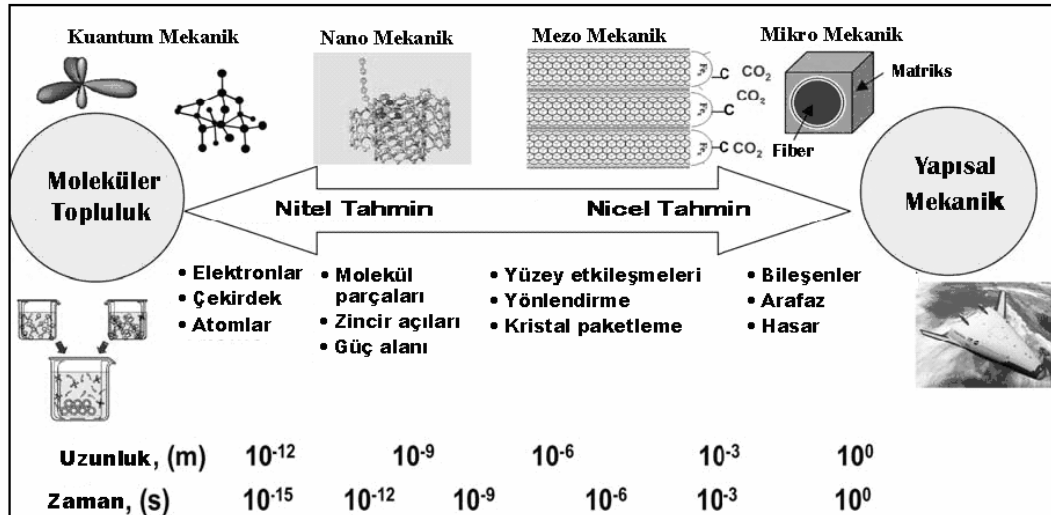
denklemleri; mikroskobik zorlanma teorisi üzerine kurulu olarak geliştirilen Brich-Murnaghan tipi durum denklemi ve potansiyel enerji fonksiyonları üzerine kurulan Vinet durum denklemidir. Stacey, Rydberg fonksiyonu üzerine kurulu olarak Vinet ve Rydberg durum denklemlerini birleştirerek, Vinet-Rydberg durum denklemi olarak bilinen genelleştirilmiş bir durum denklemi elde etmiştir [18]. Gülseren ve arkadaşları tantalumun termal durum denklemini çıkarmak için Vinet durum denklemini kullanmışlar ve oldukça başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [19].

Bu tez çalışmasında, anizotropik bir moleküler dinamik yöntemi kullanılarak, nikelin kristal ve amorf fazı için, bakırın ise kristal fazı için, sıcaklık ve basınca bağlı durum denklemleri elde edilmiştir. Ayrıca nano yapılı nikel ve nano yapılı amorf nikel için atom sayısına bağlı enerji ve entalpi değişimi incelenerek, nano yapılı nikelin durum denkleminin çıkarılmasına çalışılmıştır. Atomlar arasındaki fiziksel etkileşmeler, çok cisim etkileşmelerini dikkate alan Ni için; Voter-Chen ve Cu için; Johnson tipi gömülmüş atom metodu ile modellenmiştir. Model sistemin çeşitli basınçlar altında sıcaklığa bağlı davranışı incelenmiş ve elde edilen termodinamik sonuçlardan durum denklemleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Vinet, Brich-Murnaghan ve Davydov durum denklemleri ile karşılaştırılmıştır.

2. NANO YAPILAR VE NANOTEKNOLOJİ

Birçok malzeme 100nm nin altında bir ölçüye sahip olacak şekilde küçültüldüğü zaman, kuantum mekanik güçlere bağlı olarak, atomik seviyede sergilenen bir dizi benzersiz özellik göstermeye başlar. Bu kuantum mekanik etkiler nedeniyle, maddeler daha iletken bir hale gelebilir, ısıyı daha iyi transfer edebilirler ya da farklı mekanik özellikler sergileyebilirler. Nano ölçeğin ortaya konulan bütün bu yeni özelliklerinin yanı sıra, nano-parçacıkların, nano-kristallerin ve nano-yapıların mevcut ölçüleri bile bir dizi avantaja sahiptir [1]. Moleküler topluluktan yapısal mekaniğe doğru oluşumlar uzunluk ve zaman ölçüsü ile birlikte Şekil 2.1 de verilmiştir.

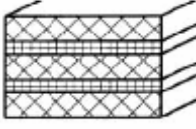
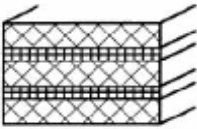
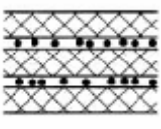
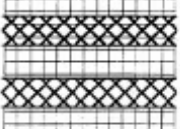
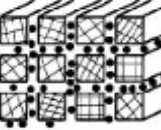
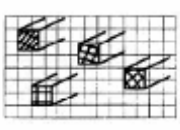
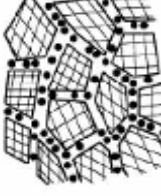
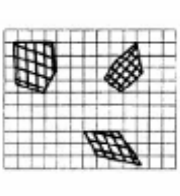
Nano-kristallerin termodinamik özellikleri, hacimli malzemelerin özelliklerinden farklıdır. Nano-kristallerin kohesif enerjisinin ilk deneysel değerleri Mo (Molibden) ve W (Tungsten) nano-parçacıkların oksidasyon entalpisi ölçümleriyle belirlenmiştir [20, 21]. Bu çalışmada, nano-parçacıkların kohesif enerji değerlerinin hacimli Mo ve W nin kohesif enerji değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Deneysel veri aynı zamanda matris içine gömülmüş nano-kristallerin, hacimli malzemelere göre daha yüksek sıcaklığa sahip olabileceğini gösterir. Bu durum aşırı ısıtma olarak adlandırılır. Ayrıca, serbest durgun nano-parçacıkların erime sıcaklığı, parça büyüklüğünün azalması ile azalır. Yeni malzemeler oluşturmak için, nano-kristallerin bu özel termodinamik özelliklerini anlamak önemlidir [20].



Şekil 2.1 Moleküler topluluktan yapısal mekaniğe oluşumlar [2].

Hacimli kristallerin temel özellikleri sahip oldukları kristal yapıları ile sıkı sıkıya ilişkilidir. Ancak, büyüklüğü 100 nm den küçük olan kristaller için temel özellikler sadece kristal yapıya bağlı kalmayıp aynı zamanda yüzey-hacim oranının büyüklüğüne de bağlıdır. Bu nedenle, büyük yüzey-hacim oranı faz kararlılığının değişmesine neden olabilir. Böylece, BCC yapılı metallerin kristal büyüklüğü yeterince küçüldüğünde FCC yapısına sahip olabileceği ön görülebilir. Faz geçişi, FCC yapılı metal toprakların enerjisinin BCC yapılı olanlardan daha küçük olduğu gerçeğine dayanan bir olaydır. Faz kararlılığı yüzey-hacim oranına duyarlıdır ve yüzey-hacim oranı da toprak şekline ve büyüklüğüne bağlı olduğundan faz kararlılığı toprak büyüklüğüne ve şekline bağlıdır. Faz kararlılığı kohesif enerjiye bağlı olduğundan kohesif enerjinin toprak büyüklüğüne bağlı olarak incelenmesi önemlidir. Hacimli kristallerde sabit olan kohesif enerji, nano-topaklar için; sıvı damla modeli, yüzey-alan-fark modeli, bağ enerji modeli gibi farklı modellerle açıklanmıştır. Deneylerle ispatlanan bu modeller nano-topakların büyüklüğüne bağlıdır [17].

Nano-yapılı malzemeler, boyutlarına (şekillerine) göre dört kategoride sınıflandırılmıştır: 0D - nano küme, 1D - çok katmanlı, 2D - nano taneli katmanlar, 3D - eş boyutlu katılar. Sınıflandırma, 500 nm tane büyüklüklü malzemeler ve 100-200 nm civarında nano-taneli malzemeler olmak üzere, tane büyüklüğü merkezli yapılabilir. Kristalleştirilmiş nano-malzemelerin sınıflandırılması amorf katılardan daha kolay olabilir. Nano yapılı malzemelerin kompozisyonuna göre sınıflandırılması, morfolojisi ve nano-kristal parça dağılımı Şekil 2.2 de gösterilmiştir ki, burada üç şekil kullanılmıştır: Çubuk, katman, eş boyutlu taneler. Bu sınıflandırma, malzemelerin oldukça geniş bir sınıflandırmasıdır. Kristal biçimine göre nano malzemeler üç kategoride görülebilir, bunlar: Katman biçimli kristaller, çubuk biçimli kristaller ve nanometre büyüklüğündeki kristallerin kendi halindeki yapılarıdır. Kristallerin kimyasal kompozisyona bağımlılığı, nano malzemelerin üç kategorideki, dörtlü kümesi içindeki gruplanmalardan olabilir. En temel durumda, kristallerin tümü ve bazı ara yüzeysel bölgeler kimyasal kompozisyona sahiptir. Yarı kristal polimerler veya nanometre büyüklüğündeki eş boyutlu tanelerden oluşan nano malzemeler bu kümenin örneğidir. Nano malzemeler ikinci kümeye ait farklı kimyasal kompozisyonlardan oluşur. Kristaller ve ara yüzeysel bölgeler arasında öncelikle kompozisyonel değişim meydana gelirse nano materyalin üçüncü kümesi elde edilir [6].

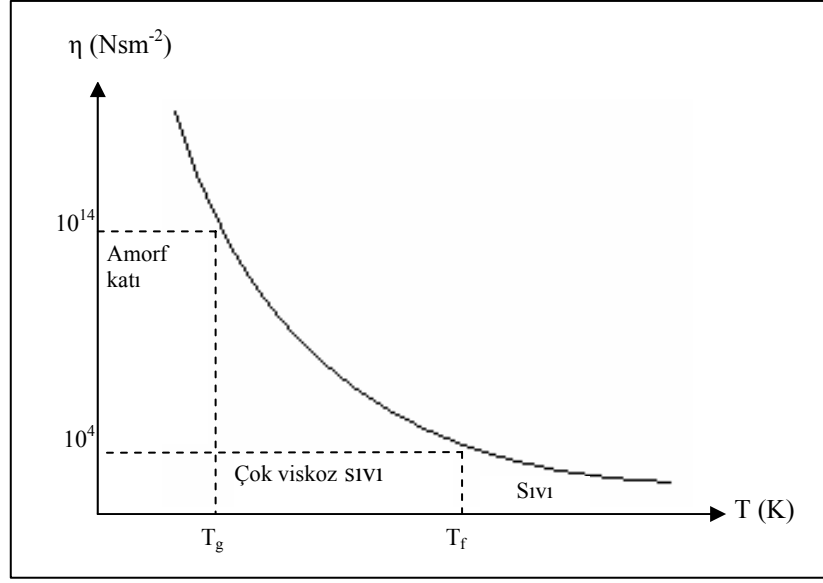
Kristallerin kimyasal kompozisyonları	Aynı	Çeşitli Kristaller için fark	Kristal farklılıkları ve sınırların kompozisyonu	Farklı kompozisyonun matriksinde kristaller dağınık
Katman biçimi				
Çubuk biçimi				
Eş boyutlu tanelerin kristali				

Şekil 2.2 Nano yapıli kristallerin sınıflandırılması [6].

3. AMORF KATILAR

Genellikle amorf katı, kristal olmayan ve düzensiz katı olarak adlandırılan yapının ‘hiçbir ölçekte kristal olmayan’ yapı olduğu kabul edilmiştir [5]. Sıvı metalik sistemlerin, soğutma şartlarına bağlı olarak farklı mikro yapılarda katılaştıkları bilinmektedir. Pek çok metal ve metal alaşımına, hızlı soğutma teknikleri kullanılarak amorf özelliği kazandırılabilen ve bu şekilde üretilen malzemeler, kristal yapıli sistemlerden daha farklı fiziksel özelliklere sahip olmaktadır [11]. Hızlı soğutulan maddeler kristal yapıda olmadıklarından bu tip maddeler için yoğun madde fizikçileri genellikle ‘kuasikristal’ ya da son zamanlarda ortaya atılmış bir kavram olan ‘ikosahedral cam’ kavramını kullanmayı tercih ederler [22]. Hızlı soğutma tekniğı, kinetik olarak elverişsiz bir şart içine sokulan maddenin kristalleşmesini engelleyebildiğı için pek çok metalik alaşımın amorf fazının elde edilmesinde kullanılmaktadır. Metallerde kristal yapı oluşumunun engellenebilmesi için $\sim 10^6$ K/s soğutma hızlarının uygulanması gereklidir [12]. Bu kadar yüksek hızlarla soğutulan sıvı metal içindeki kümeli yapılar, kristal oluşturmak üzere kristal örgü noktalarına hareket etmeye zaman bulamazlar ve amorf yapı oluşturma eğiliminde olurlar. Bu nedenle, amorf sistemlere donmuş sıvı da denilmektedir. Böylece, bir malzemenin amorf mikro yapısı içinde bulunan ve genellikle en yakın komşulukları kapsayan kısa mesafe düzenine sahip kümeli yapılar bulunur [23, 24].

Amorf katıların çoğunluğu yüksek viskoziteye sahip katılardan oluşturulurlar. Buna bir örnek silika (SiO_2) sıradan camdır. Malzeme amorf hale gelir çünkü moleküller viskoz sıvı içerisinde kolayca hareket edemezler, dolayısıyla sıcaklık normal donma noktasının altına düşürüldüğünde (T_f) moleküller uygun yerlere hareket ederek kristal oluşturamazlar. T_f sıcaklığında, viskozite katsayısı, η , tipik olarak 10^5 Nsm⁻² kadardır (kıyaslamak için, suyun oda sıcaklığında viskozitesi $\eta \approx 0.001$ Nsm⁻²) ve sıcaklık T_f nin altında düşürüldüğünde viskozluk Şekil 3.1 de gösterildiğı gibi daha da fazla artar. Böylece kristal yapı oluşturmak için moleküllerin düzenlenmesi daha da zorlaşır. Normal donma noktasını geçerken amorf katının atomik yapısında bir değişme olmadığına göre, bir erime ısısı ortaya çıkması söz konusu değildir ve maddenin yoğunluğunda ve hacminde veya ısı kapasitesinde süreksizlik arz eden bir değişiklik söz konusu olmaz. Bununla birlikte sıcaklık daha fazla düşürülürse, Şekil 3.2’de gösterildiğı gibi ısı kapasitesinde genelde keskin bir düşme gözlenir. Bu durum cam geçiş sıcaklığı (T_g) olarak adlandırılır ve tipik olarak 100 derece kadar donma noktasının altında bir sıcaklıktır. Bu davranışı eğer T_g sıcaklığını malzemenin çok viskoz bir sıvıdan katıya geçiş olarak kabul edersek anlayabiliriz [25].

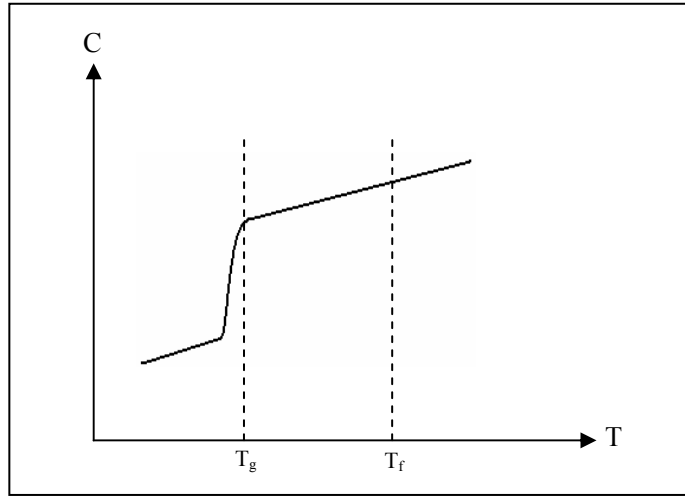


Şekil 3.1 Amorf oluşum bölgesinde viskozitenin sıcaklıkla değişimi. T_f normal kristalleşen metal için donma noktasını göstermektedir ve T_g cam geçiş sıcaklığıdır [25].

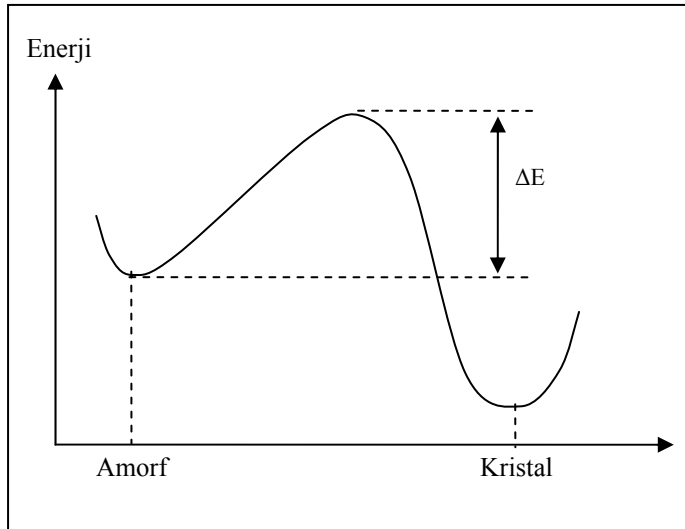
O zaman şunu tartışabiliriz. Isı kapasitesi T_g 'nin altında atomların titreşiminden, T_g 'nin üzerinde ise moleküllerin öteleme ve dönmesinden kaynaklanmaktadır. Fakat önemli olan nokta bu noktada atomik yapıda hiçbir değişiklik olmamasıdır, malzeme düzensiz yapıdadır, erime sıcaklığı ihtiva etmez. Viskozite bu kadar büyük değere ulaştığında moleküller artık hareketsiz hale gelmiştir [25].

Cam geçiş sıcaklığında viskozite tipik olarak 10^{14} Nsm⁻² civarındadır. Bütün maksatlar için bu değer sonsuz büyüklüktedir ve dolayısıyla malzeme T_g sıcaklığının altında bir katı gibi davranır. Şu ana kadar tabii halde amorf yapıda katılaştıran malzemelerden bahsedildi. Fakat, normalde kristalleşen birçok malzemeden de amorf katılar üretilebilir. Bu suni hale ulaşabilmek için malzemeyi çok hızlı bir şekilde soğutmak gerekir, öyle ki atomlar uygun örgü noktalarına hareket ederek yerleşme şansı bulamazlar. Çeşitli metotlarla 10^9 K/s soğutma hızına ulaşılmış bulunmaktadır, bu hız çeşitli yarıiletkeni ve bazı metalleri amorf yapmak için yeterlidir. Bu sentetik amorf katıları üretmenin maksadı, bu malzemelerden bazılarının, kristalleşmiş halde sahip olmadıkları bazı özellikleri amorf halde göstermeleridir. Tabii yoldan veya hızlı soğutma ile amorf katıyı elde ettikten sonra bu malzemelerin kararlılığını göz önüne almamız gerekmektedir. Bir malzemenin en düşük enerji halinin atomların kristal içerisinde düzenli bir yer işgal etmeleri halinde olduğunu biliyoruz. Mesela silikanın kristalleşmiş hali olan kuvarzın, oda sıcaklığında toplam enerjisi silika camdan daha düşüktür. O halde bir cam tabakasının kendiliğinden kuvarz kristali haline geçmemesinin nedeni, her ne kadar kristalleşmiş halde

enerji daha düşükse de, Şekil 3.3 de şematik olarak gösterildiği gibi kristalleşmiş hali amorf halden ayıran bir ΔE enerji engeli vardır. Bu amorf katıda atomları düzensiz pozisyonundan, kristalin bir örgü noktasına hareket ettirmek için gerekli olan enerjidir. Silika camda, bu enerji engeli, oda sıcaklığında termal enerjiden ($K_B T$) çok daha büyüktür ve dolayısıyla silika kararsız haldedir. Birkaç yüzyıl önce üretilmiş olan camlar dahi bir kristalleşme emaresi göstermezler, dolayısıyla bu kararsız halin ömrünün çok uzun olduğunu kabul edebiliriz. Bunun aksine, birçok sentetik amorf katıda engel enerjisi (ΔE) oda sıcaklığında ortalama termal enerjiden daha küçüktür ve bu malzemeler çok düşük sıcaklıklarda kararlılık gösterirler [25].



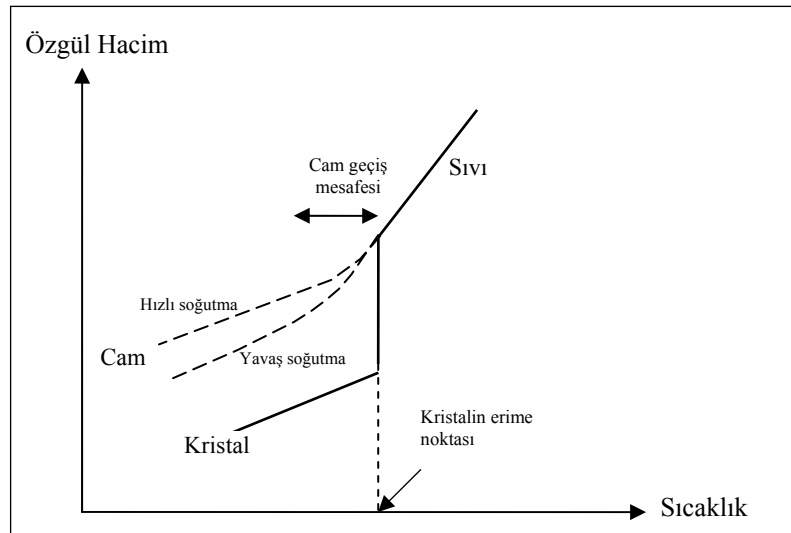
Şekil 3.2 Amorf bir katı için ısı kapasitesinin C sıcaklıkla değişimi. T_f , normal kristalleşen metalin donma noktası ve T_g cam geçiş sıcaklığıdır [25].



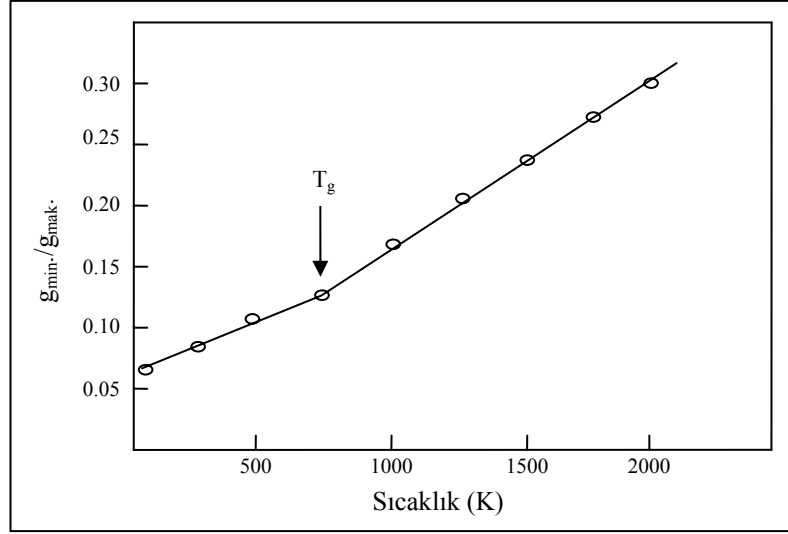
Şekil 3.3 Atomik konfigürasyona karşı serbest enerji değişimi. ΔE engel enerjisi [25].

Sıvının kristal ve cam haline geçiş işlemi sırasında özgül hacimdeki değişim şekil 3.4 de gösterilmiştir. Sıvı, çok yavaş bir şekilde soğutulduğunda özgül hacimde ve erime sıcaklığındaki diğer fiziksel özelliklerde ani bir değişim olurken, hızlı soğutulduğunda herhangi bir sıcaklıkta özgül hacimde hiç bir ani değişim olmaz. Bunun yerine hacim-sıcaklık eğrisinin eğimi, sıcaklığa bağlı olarak sürekli değişir. Düşük sıcaklıklarda, hem cam hem de kristal maddeler için sıcaklıkla hacmin değişim oranı (yani, termal genleşme katsayısı $\alpha = V^{-1} dV/dT$) birbirine benzer. Ancak, camın özgül hacminin mutlak büyüklüğü kristalinkinden daha fazladır ve ayrıca bu büyüklük soğutma hızı ile değişim gösterir.

Moleküler dinamik benzetimlerinde cam geçişi sıcaklığının belirlenmesinde sıkça kullanılan yöntemlerden biri, Wendt-Abraham oranı olarak bilinir [26, 27] ve radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$, ilk minimum değeri g_{min} ile ilk pik şiddeti g_{mak} oranının (g_{min}/g_{mak}) sıcaklığa karşı çizilmesi şeklinde uygulanır [26, 27, 28]. Böyle bir çizimde iki farklı eğime sahip doğru parçalarının kesim noktası cam geçişi sıcaklığı olarak tayin edilir. Wendt-Abraham geçiş sıcaklığı T_g^{WA} ile gösterilir. Wendt-Abraham parametresi, yapılar arasında doğrudan bir kıyaslamaya izin veren ve cam geçişi sıcaklığının belirlenmesinde daha iyi bir tahmin yapılmasına öncülük eden $g(r)$ nin bölgesel özelliklerini vurgular [27]. şekil 3.5’de 4×10^{13} K/s’lik bir soğutma hızında Ag_3Au için cam geçiş sıcaklığının Wendt-Abraham oranı ile belirlenmesi ($T_g \approx 800K$) verilmiştir [26].



şekil 3.4 Sıvı halden kristal ve cam haline geçiş [29].



Şekil 3.5 4×10^{13} K/s’lik bir soğutma hızında Ag_3Au için cam geçiş sıcaklığının Went-Abraham oranı ile belirlenmesi ($T_g \approx 800$ K) [26].

4. DURUM DENKLEMLERİ

P - V - T durum denklemleri, yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıkta katıların davranışını anlamak için önemlidir [7]. Son zamanlarda, verilen bir termodinamik sistem için durum denklemi genellikle; $P = P(V,T)$ veya $V=V(P,T)$ formunda basınç (P), hacim (V) ve sıcaklık (T) arasındaki ilişkileri ifade etmek için kullanılır [30]. P - V - T ilişkisinin önemi sabit sıcaklıkta izotermal hacim modülünü (K_T) ve sabit basınçta termal genleşmeyi (α) tanımlamaktan ileri gelir [31]. Bu nedenle, maddelerin durum denklemleri, bilgisayar benzetim çalışmalarının sonuçlarının geçerliliğini araştırmak ve potansiyel enerji fonksiyonlarının eksiklerini tamamlayarak daha geçerli fonksiyonların üretilmesini sağlamak amacıyla da kullanılabilir. Herhangi bir maddenin izotermal hacim modülü ve termal genleşme katsayısı termodinamik yasalarından sırasıyla,

$$K_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (4.1)$$

$$\alpha = \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4.2)$$

şeklinde tanımlanır. Sıcaklık-basınç durum denklemi, P_0 soğuk basınç (300K) olmak üzere,

$$P(V,T) = P_0(V,300K) + P_{TH}(T) \quad (4.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada P_{TH} termal basınçtır ve belirli bir hacim değeri için madde sıcaklığından kaynaklanarak P_0 'a eklenen basınçtır. Sabit hacimdeki termal genleşme katsayısı ile hacim modülünün çarpımı

$$\alpha K_T = \left(\frac{\partial P_{TH}}{\partial T}\right)_V \quad (4.4)$$

olur [32].

Yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıkta P - V - T ilişkisini anlamak için; sonlu zorlanma teorisi üzerine kurulu olan ve matematiksel temellere dayalı olarak ifade edilen Love, Murnaghan ve Birch gibi bir grup durum denklemi üzerinde çalışılabilir veya atomlar arası fiziksel etkileşmelere ve potansiyel enerji fonksiyonlarına dayalı Vinet ve Davydov gibi durum denklemlerinden yararlanılabilir [31].

4.1 Sonlu Zorlanma Teorisi

Katılar için durum denklemlerinin gelişmesinde sonlu zorlanma teorisi çok önemli bir rol oynamıştır [33]. Sonlu zorlanma teorisi ayrıntılarıyla oldukça karışıktır ve zorlanmaya maruz kalan deforme olmuş cismin analizine dayanır. Uygulanan basınçtan dolayı zorlanmaya maruz kalan bir katı cisim düşünelim. Katı cismin hacmini tanımlayan ilk koordinatlar x_i ler ve deformasyondan sonra son koordinatlar X_i ler ise, bu zorlanma ile ilişkili yerdeğiştirme vektörü U_i olarak gösterilebilir ve deformasyon aşağıdaki gibi iki şekilde tanımlanabilir [34]:

I. Lagrangian Yaklaşımı:

$$X_i = x_i + U_i \quad (4.5)$$

$$V = V_0(1 - \delta)^3 \quad (4.6)$$

$$\delta = \Delta l / l \quad (4.7)$$

Burada l , x-y-z koordinat bileşenlerinin her birine kesirsel uzunluğudur.

II. Eularian Yaklaşımı:

$$X_i = x_i - U_i \quad (4.8)$$

$$V_0 = V(1 - \delta)^3 \quad (4.9)$$

$$\delta = \Delta V / V = -\Delta l / l \quad (4.10)$$

Sonsuz iki zorlanmayı düşündüğümüzde yukarıdaki iki yaklaşım birbirine denktir. Yani sonsuz küçük hacim değişimleri için birleşik zorlanma ya başlangıç ya da bitiş koordinatlarından tanımlanabilir. Sonlu zorlanma için yukarıdaki iki yaklaşım farklı sonuçlar verir [34].

Eularian zoruna bağlı olan ifade Lagrangian zoruna bağlı olan ifadeden daha uygundur; çünkü zor parametrelerinin kuvvetindeki serbest enerji için Taylor serileri genişmesi Eularian zoru olması halinde daha yakınsaktır. *Lagrangian zoru sonsuz duruma ait zordur*, oysa *Eularian zoru sonlu duruma ait zoru* temsil eder. $P=0$ da hacim V_0 olmak üzere hacim sıkışmasına (V/V_0) dayanarak zorun genel hali

$$f = \frac{1}{n} \left[X^{\frac{n}{3}} - 1 \right] \quad (4.11)$$

$$X = V / V_0 \quad (4.12)$$

şeklinde tanımlanabilir. Eularian zorlanması için $n=2$, Lagrangian zorlanması için $n=-2$ alınarak hesaplama yapılabilir [33].

Sonlu zorlanma teorisine dayanan denklemleri formüle etmek için son zamanlarda Stacey tarafından geliştirilen metot kullanılır. H_0 referans durumu için serbest enerji; $C_2, C_3, C_4, \dots$, kuvvet serileri açılımındaki katsayılar ve f fonksiyonu Denklem (4.11) de tanımlanan zor olmak üzere bu teorinin yapısı içinde Helmholtz serbest enerjisi,

$$H = H_0 + C_2 f^2 + C_3 f^3 + C_4 f^4 \quad (4.13)$$

şeklinde ifade edilir [33].

Sonlu zorlanma teorisi ve durum denklemi terimleri zaman zaman birbirlerinin yerine kullanılır. Bununla birlikte, sonlu zorlanma teorisi, sonlu zorlanma olarak, sabit sıcaklıkta (bazen sıfır derecede) hacmin basınçla değişimini dikkate alır. Fakat bu terim, sıcaklığın bağımlı değişken olduğu adyabatik sıkıştırma için de uygun olarak kullanılır. Sıcaklığın gelişigüzel değişimi (bağımsız değişken) dikkate alındığında ise durum denklemi teriminden bahsedebiliriz. Böylece, termal özellikler termodinamik prensiplere dahil edilir ve bu teori daha güçlü hale gelir. Basınç ve sıcaklık türevleri ve bunların çapraz türevleri, birinin diğerinden türetilmesine izin veren özdeşlikleri sağlar ve uygun sonlu zorlanma denklemi belirlenebilirse bazı termal özellikler elde edilebilir. Bunun tersine, termodinamik bağıntılar durum denkleminin formunu sınırlamak için kullanılabilir. İyi bilinen sonlu zorlanma denklemlerinin çoğunun bu tür termodinamik incelemelerde hata yaptığı Stacey tarafından belirtilmiştir [35]. Bu nedenle, sonlu zorlanma teorisi üzerine kurulu çalışmalar sınırlı ilgi çekmekte ve termodinamik sınırlamaların kullanımını mümkün kılacak fiziksel temellere dayalı yeni yaklaşımlar araştırılmaktadır.

Sonlu zorlanma teorisinden türetilen durum denklemlerinin yüksek basınçlarda hatalı sonuçlar verdiği ve düzeltilmesi gerektiği Stacey tarafından belirtilmiştir. Stacey çözüm olarak; $K' = dK/dP$ şeklinde türetilen hacim modülünün basınca göre türevini sonsuz basınç için ekstrapolasyon yapmayı $[1/K'_\infty = (P/K)_\infty]$ önermiştir. Bunun sonucunda, termodinamik eşitsizlik durumlarında $K'_\infty = 5/3$ alınmaktadır. Stacey, metodunda deneysel bir yaklaşım yaparak aşağıdaki ifadeyi türetmiştir:

$$\frac{1}{K'} = \frac{1}{K'_0} + B \frac{P}{K} \quad (4.14)$$

Burada, $B = 1 - K'_\infty / K'_0 = -K_0 K''_0 / K'^2_\infty$ alınmıştır [7].

4.2 Durum Denklemlerinin Çıkarılması

Sonlu zorlanma teorisi içinde katının potansiyel enerjisi kullanılarak basınç ve izotermal hacim modülü, sırasıyla katılar için örgü potansiyel enerjisinden (W),

$$P = -\frac{dW}{dV} \quad (4.15)$$

$$K_T = -V\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = V\frac{d^2W}{dV^2} \quad (4.16)$$

İle verilir [8]. Burada atomlar arası uzaklıklar r ve hacim:

$$V = a r^3 \quad (4.17)$$

dir. Burada a , katının yapısal modeline bağlı olan geometrik bir faktördür. Böylece, Denklem (4.15)

$$\frac{dW}{dV} = \frac{dW}{dr} \frac{dr}{dV} = \frac{1}{3a^2} \frac{dW}{dr} \quad (4.18)$$

şeklinde düzenlenebilir ve (4.16) eşitliği

$$V\frac{d^2W}{dV^2} = \frac{1}{9ar} \left[\frac{d^2W}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{dW}{dr} \right] \quad (4.19)$$

veya

$$V\frac{d^2W}{dV^2} = \frac{1}{9ar} \left[\frac{d^2W}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dW}{dr} \right] + \frac{4}{3}P \quad (4.20)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (4.20) deki $\frac{4}{3}P$ terimi, Denklem (4.15) ve (4.18) in birlikte kullanımının bir sonucudur. Denklem (4.20) yi oluşturmadaki amaç Laplacian operatörünün terimlerinden kuvvet sabiti A ile karşılaştırma yapmaktır:

$$A = \frac{1}{3} \left[\frac{d^2W}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dW}{dr} \right] \quad (4.21)$$

Buradan, izotermal hacim modülü (4.16–4.21) Denklemleri kullanılarak

$$K_T = \frac{A}{3a^{2/3}V^{1/3}} + \frac{4}{3}P \quad (4.22)$$

olur. K_T 'nin basınç değişimi $K' = dK_T / dP$ ve Denklem (4.22) nin kullanımı ile

$$K' = \left(\frac{4}{3} \frac{P}{K_T} - 1 \right) \left(\frac{V}{A} \frac{dA}{dV} - \frac{5}{3} \right) + \frac{16}{9} \frac{P}{K_T} \quad (4.23)$$

bulunur. A nın hacme bağıllığını belirlemek için

$$A = A_0 f \quad (4.24)$$

ifadesi yazılabilir. Burada A_0 , hacimden bağımsızdır ve f , hacim ya da basıncın V/V_0 şeklindeki bir fonksiyonudur. Şimdi $P=0$ ve $V=V_0$ da yukarıdaki ilk iki denklem kullanılarak

$$\frac{A_0}{3a^{2/3}} = \frac{K_0 V^{2/3}}{f_0} \quad (4.25)$$

şeklinde bir ifade yazılabilir. Burada K_0 , $P=0$ da izotermal hacim modülünün değeridir ve f_0 , $V=V_0$ daki f değeridir. K_T yi elde etmek için, bu son denklem (4.22) bağıntısında de yerleştirilirse,

$$-V \left(\frac{dP}{dV} \right)_T = \frac{K_0}{f_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} f + \frac{4}{3} P \quad (4.26)$$

bulunur. Bu denklemin integrali alınarak,

$$P \left(\frac{V}{V_0} \right)^{4/3} = - \frac{K_0}{f_0 V_0} \int_{V_0}^V f dV \quad (4.27)$$

sonucuna ulaşılır. Bu denklem bir EOS un türemesine yol gösteren temel bir denklemdir ve katıların farklı modelleri için geçerlidir. f fonksiyonu ters bir üs bağımlılığa ve V/V_0 da üstel bir bağımlılığa göre ifade edildiğinde bu denklemin nin Born-Mie ve Brennan-Stacey EOS ifadelerini verdiği Shanker tarafından gösterilmiştir [8].

Böylece, f fonksiyonunun farklı ifadeleri yazılarak çeşitli EOS bağıntıları türetmek mümkündür. Shanker f fonksiyonu için,

$$f=(1+y+y^2) \exp[ty] \quad (4.28)$$

şeklinde bir yaklaşımda bulunmuş ve kendisine ait durum denklemi bağıntılarını elde etmiştir. Burada, $y=1-V/V_0$ dir, t ise bir sabittir. $V=V_0$ da $f=f_0=1$ yerine yazılarak Denklem (4.27) ye Denklem (4.28) yerleştirildiğinde:

$$P = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{4/3} = K_0 \int_0^y (1+y+y^2) \exp(ty) dy \quad (4.29)$$

bağıntısı elde edilir. Denklemin takibiyle aşağıdaki elde edilen sonuç Shanker Durum denklemi olarak bilinir.

$$P = \frac{K_0(V/V_0)^{-4/3}}{t} \left[\left(1 - \frac{1}{t} + \frac{2}{t^2}\right) \{\exp(ty) - 1\} + y \left(1 + y - \frac{2}{t}\right) \exp(ty) \right] \quad (4.30)$$

Bu denklemde t nin değeri dK_T/dP nin sıfır basınçta (K'_0) belirlenir.

$$\frac{V}{A} \frac{dA}{dV} = -\frac{V}{V_0} \left[t + \frac{(1+2y)}{(1+y+y^2)} \right] \quad (4.31)$$

Bu denklemin (4.23) de kullanılıp $P=0$ da, $V=V_0$, $y=0$, ve $K' = K'_0$ alınmasıyla

$$t = K'_0 - \frac{8}{3} \quad (4.32)$$

elde edilmiştir. Bu denklemdeki t nin değeri Denklem (4.30) da kullanılarak K_T için

$$K_T = K_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-1/3} (1+y+y^2) \exp(ty) + \frac{4}{3} P \quad (4.33)$$

denklemini kullanılır. Basınca dayalı dördüncü derece Birch-Murnaghan durum denklemi ve bu denklem için K_T aşağıda gösterilmiştir:

$$P = \frac{3}{2} K_0 (x^{-7} - x^{-5}) \left[1 + \frac{3}{4} A_1 (x^{-2} - 1) + \frac{1}{2} A_2 (x^{-2} - 1)^2 \right] \quad (4.34)$$

$$K_T = \frac{1}{2} K_0 (7x^{-7} - 5x^{-5}) [1 + \frac{3}{4} A_1 (x^{-2} - 1) + \frac{A_2}{2} (x^{-2} - 1)^2 + K_0 (x^{-9} - x^{-7}) [\frac{3}{4} A_1 + A_2 (x^{-2} - 1)], \quad (4.35)$$

burada

$$x = (V/V_0)^{1/3} \quad (4.36)$$

$$A_1 = (K_0' - 4) \text{ ve} \quad (4.37)$$

$$A_2 = (\frac{3}{4})(K_0 K_0'' + K_0'^2 - 7K_0' + \frac{143}{9}) \quad (4.38)$$

şeklinde ifade edilmiştir [8].

4.3 Birch-Murnaghan Durum Denklemi

Birch durum denklemi 1978 de basıncın bir seriye açılımına dayandırılmıştır. Birch denklemi üçüncü derecede kesilerek yazılmıştır. Çünkü, dördüncü derece Birch denklemi teorik olarak kullanılabilen fakat deneysel verilere uygulandığında f^2 ve K_0'' gibi eklenen terimlerin fiziksel anlamını kaybetmesinden dolayı zorluklara neden olur [36].

Euler sonlu zorlanma denklemi ve potansiyel enerji fonksiyonlarına dayanan Birch-Murnaghan durum denklemi, hacim modülü (K_0), sıfır basınçtaki primitif hücre hacmi (V_0), kohesif enerji (E_c) ve sıfır basınçta hacim modülünden (K_0') türetilen basınç olmak üzere aşağıdaki denklemler elde edilmiştir [37].

$$x = (V/V_0)^{1/3} \quad (4.39)$$

$$K = K_0'(T) - 4 \quad (4.40)$$

$$K_0' = \frac{\partial K(T)}{\partial P} \quad (4.41)$$

olup,

$$E(V,T) = E_c(T) + \frac{9K_0(T)V_0(T)}{8} \left[1 + \frac{K}{2}(x^{-2} - 1) \right] (x^{-2} - 1) \quad (4.42)$$

$$P(V,T) = \frac{3}{2}K_0(T) \left[x^{-7} - x^{-5} \right] \left[1 + \frac{3}{4}K(x^{-2} - 1) \right] \quad (4.43)$$

şeklinde ifade edilir [37].

4.4 Vinet Durum Denklemi

Vinet ve diğerleri Rydberg'in potansiyel enerji fonksiyonuna dayanan durum denklemini

$$E(r) = E(a) \left[1 - b \left(1 - \frac{r}{a} \right) \right] \exp b \left(1 - \frac{r}{a} \right) \quad (4.44)$$

Şeklinde elde ettiler [33]. Burada, $E(r)$, atomlar arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilen potansiyel enerji olup, ve $r=a$ için $E(r) = E(a)$ bulunur. Verilen bir katı için a ve b sabit olmak üzere ve Denklem (4.44) den türetilen durum denklemi, Vinet-Rdberg durum denklemdir. Bu denklemden elde edilen P , K_T ve K_T' ifadeleri, $(x = V/V_0)$, $\mu = (K_0' - 1)$ olmak üzere,

$$P = 3K_0 x^{1/3} (1 - x^{1/3}) \exp[\mu(1 - x^{1/3})] \quad (4.45)$$

$$K_T = K_0 x^{-2/3} \left[1 + \{\mu x^{1/3} + 1\} (1 - x^{1/3}) \right] \exp[\mu(1 - x^{1/3})] \quad (4.46)$$

$$K_T' = \frac{1}{3} \left[\frac{x^{1/3} (1 - \mu) + 2\mu x^{2/3}}{1 + \{\mu x^{1/3} + 1\} (1 - x^{1/3})} + \mu x^{1/3} + 2 \right] \quad (4.47)$$

Olarak verilmiştir [33]. Vinet parametreleri polinomik sıcaklığa karşı fitlenerek bir termal durum denklemi elde edilebilir. E_0 ve V_0 sırasıyla sıfır basınçtaki denge enerjisi ve hacmi, K_0 , hacim modülü, $x = (V/V_0)^{1/3}$ ve

$$K_0'(T) = \left(\frac{\partial K(T)}{\partial P} \right)_0 \quad (P=0 \text{ durumunu temsil ediyor}) \quad (4.48)$$

$$\mu = \frac{3}{2}(K_0' - 1) \quad (4.49)$$

olup, bu durum denklemleri, bir izoterm veya statik ($T=0$) durumları için verilmiştir ve basınç analitik olarak elde edilmiştir.

$$E(T, V) = E_0(T) + \frac{9K_0(T)V_0(T)}{\mu^2} \{1 + [\mu(1-x) - 1] \exp[\mu(1-x)]\} \quad (4.50)$$

$$P(T, V) = \left[\frac{3K_0(T)(1-x)}{x^2} \right] \exp[\mu(1-x)] \quad (4.51)$$

olarak verilmiştir [19].

4.5 Davydov Durum Denklemi

Burada, K_0 , hacim modülü, K_0' sıfır basınçta hacim modülünden türetilen basınç olmak üzere Davydov durum denklemleri,

$$f = \frac{3}{4} \left\{ (K_0' - 3) + [(K_0' + 1)(K_0' - 5/3)]^{1/2} \right\} \quad (4.52)$$

$$P = \frac{3K_0}{(f+2)} [x^{-4/3} + fx^{-1} - (f+1)x^{-2/3}] \exp[f(1-x^{1/3})] \quad (4.53)$$

$$K = \frac{K_0}{(f+2)} \{4x^{-2/3} + 4fx^{-1} + (f^2 - 2f - 2)x^{-2/3} - f(f+1)x^{-1/3}\} \exp[f(1-x^{1/3})] \quad (4.54)$$

şeklinde tanımlanmıştır [19].

5. MOLEKÜLER DİNAMİK HESAPLAMA 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.

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 çözülerek, sistemin başlangıçta tanımlanan termodinamik şartları için faz uzayında minimum enerjili bir noktaya hareket etmesi ve orada durulması (dengelenmesi) sağlanır. Üçüncü ve son adımda, dengelenmiş sistem üzerinde çeşitli ölçümler (hesaplamalar) yapılarak veriler elde edilir.

Moleküler dinamik hesaplamaları, sabit V hacmi içinde bulunan N parçacıklı sabit E enerjili bir sistemin (NVE istatistik topluluğu) davranışını incelemek üzere 1959 da başlamıştır [38]. Böyle bir istatistik topluluk için atomlararası etkileşme enerjisi $\Phi(r_{ij})$ ile modellenerek Lagrange fonksiyonu,

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \Phi(r_{ij}) \quad (5.1)$$

şeklinde yazılır. Burada $\dot{\mathbf{r}}_i$, i parçacığının hızı, $r_{ij}=|\mathbf{r}_{ij}|=|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|$ ise i ve j parçacıkları arasındaki uzaklıktır. (5.1) ile verilen Lagrange fonksiyonunun çözülmesi sonucunda, herhangi bir i parçacığının hareket denklemi,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial r_i} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (5.2)$$

olarak elde edilir. Burada m_i ve $\ddot{\mathbf{r}}_i$, i parçacığının sırasıyla kütlesi ve ivmesi, $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ ise $\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j$ yerdeğiştirmesinin birim vektörüdür.

Fiziksel sistemin matematik modeli kurulup hareket denklemleri elde edildikten sonra sayısal çözüm yapılır. (5.2) Denkleminin sayısal olarak çözülmesinde; Euler, Runge-Kutta,

Gear ve Verlet gibi çeşitli integrasyon algoritmaları kullanılmaktadır [39, 40]. Bunlardan en yaygın kullanılanı Verlet algoritmasının hız formudur:

$$x_i^{n+1} = x_i^n + h v_{ix}^n + \frac{h^2}{2m_i} f_{ix}^n \quad (5.3)$$

$$v_{ix}^{n+1} = v_{ix}^n + \frac{h}{2m_i} [f_{ix}^n + f_{ix}^{n+1}] \quad (5.4)$$

Burada, Verlet algoritması sadece hareket denklemlerinin x bileşenlerine uygulanmıştır. Burada f_{ix} i parçacığı üzerine etkiyen kuvvetin x bileşenidir ve $f_{ix} = \nabla_x \Phi(r_{ij})$ şeklinde hesaplanır. (5.3) ve (5.4) bağıntılarının çözülebilmesi için başlangıç ($n=0$) konum ve hızlarının tanımlanması gerekir. Başlangıç şartlarının tanımlanmasıyla (5.3) ve (5.4) denklemleri aşağıdaki algoritma yardımıyla bilgisayarda çözülebilir:

Algoritma NVE

- 1) $n = 0$ için, x_i^0 ve v_i^0 başlangıç değerlerini tanımla ve f_{ix}^0 ifadesini hesapla.
- 2) (5.3) ifadesini kullanarak konumları h kadar ilerlet.
- 3) x_i^{n+1} konumlarını kullanarak f_{ix}^{n+1} kuvvetlerini hesapla.
- 4) (5.4) ifadesini kullanarak hızları h kadar ilerlet.
- 5) $n \leftarrow n+1$ alarak (yani n yi 1 artırarak) 2. basamağa geri dön.

Algoritma NVE, $h=\Delta t$ zaman adımı aralığına bağlı olarak konumları ve hızları istenilen süre (n) boyunca hesaplayacaktır. Bu algoritmanın işleyebilmesi için doğru hesaplanmış bir Δt zaman adımı büyüklüğünün kullanılması gerekir. Bu değer, atomlar arasındaki çarpışma periyodunun 1/100 oranında bir değer olarak seçilir [13].

5.1 Parrinello-Rahman Moleküler Dinamik Yöntemi

1980 yılında Parrinello ve Rahman (PR) tarafından anizotropik sistemlere uygulanabilecek bir MD yöntemi geliştirilmiştir [41, 42]. 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,

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{A}(t)\xi_i + \mathbf{B}(t)\eta_i + \mathbf{C}(t)\zeta_i \quad (5.5)$$

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,

$$L_{PR} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Phi(|\mathbf{h}\mathbf{s}_{ij}|) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^T \dot{\mathbf{h}}) - P_d V \quad (5.6)$$

şeklinde yazılır [41]. 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 keyfî bir sabit, P_d sisteme uygulanan dış basınçtır. Böyle bir sistem için hareket denklemleri,

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (5.7)$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = M^{-1}(\mathbf{\Pi} - \mathbf{I}P_{\text{dış}}) \boldsymbol{\sigma} \quad (5.8)$$

ile tanımlanır [42]. 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 diyadik formda

$$\mathbf{\Pi} = V^{-1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{d\Phi(r_{ij})}{r_{ij} dr_{ij}} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \right] \quad (5.9)$$

şeklinde verilir. PR MD yönteminde (5.7) ve (5.8) bağıntılarıyla verilen hareket denklemleri Verlet algoritmasının hız formuyla çözülebilir [39].

5.2 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,

$$E_T = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) + F_i(\bar{\rho}_i) \right] \quad (5.10)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N \rho(r_{ij}) \quad (5.11)$$

şeklinde verilir [43]. 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) [44], Voter–Chen (VC) [45], Johnson [46] ve Sutton–Chen (SC) [47] modelleridir. EAM fonksiyonları olarak ikili etkileşmeleri tanımlamak için; Lennard–Jones (LJ), Mei, Morse veya Buckingham gibi ampirik fonksiyonlar kullanılabildiği gibi kuantum mekanik katkılı elektrostatik itici potansiyel fonksiyonları da kullanılabilmektedir [48]. Gömme fonksiyonu için de ampirik ve teorik tanımlamalar bulunmaktadır. Ancak, bilgisayar benzetimlerinde ampirik tanımlamalar daha yaygın kullanılmaktadır.

5.2.1 Voter–Chen potansiyel yaklaşımı

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

$$\phi(r) = D_M \{1 - \exp[-\alpha_M (r - R_M)]\}^2 - D_M \quad (5.12)$$

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 [45].

$$\rho(r) = r^6 [e^{-\beta r} + 2^9 e^{-2\beta r}] \quad (5.13)$$

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

Gömme 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,

$$F(x) = a + b x + c x^2 + d x^3 \quad (5.14)$$

şeklinde ifade edilmektedir [45].

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 5.1 de verilmiştir.

Tablo 5.1 Voter-Chen EAM yaklaşımının Ni için potansiyel parametreleri [49].

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

MD hesaplamalarında potansiyel enerji fonksiyonlarının ve onların türevlerinin fonksiyon olarak bilgisayar programında kodlanması, farklı fonksiyonların çalışılması istendiğinde fonksiyon değişikliklerinin oldukça zor olmasına neden olmaktadır. Bunun yerine, bütün fonksiyonların kübik eğri cetvelleri (spline) halinde ifade edilmesi uygun olabilir. Böylece, potansiyel enerji fonksiyonlarının fonksiyon halinde kullanılması yerine eğri cetvelleri oluşturularak bilgisayar programlarında dosyalar halinde kullanılmaları yoluna gidilir. Bu tez çalışmasında da Voter-Chen potansiyeli için eğri tabloları internet ortamından sağlanmıştır [49].

5.2.2 Johnson potansiyel yaklaşımı

Johnson ikili etkileşme itici fonksiyonu olarak kübik bir polinom kullanmıştır:

$$\phi(r) = \phi_e \exp[-\gamma(r/r_e - 1)] \quad (5.15)$$

Elektrostatik yük yoğunluğunu hesaplamak için

$$\rho(r) = f_e \exp[-\beta(r/r_e - 1)] \quad (5.16)$$

şeklinde bir ifade ve gömme enerjisi terimi için

$$F(\rho) = E_c \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln(\rho/\rho_e) \right] (\rho/\rho_e)^{\alpha/\beta} + 12 \phi_e (\rho/\rho_e)^{\gamma/\beta} \quad (5.17)$$

bağıntısını kullanmıştır [50]. (5.16 – 5.18) 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 5.2 de verilmiştir. Bu fonksiyonların eğri cetvellerini içeren potansiyel dosyaları da internetten alınarak kullanılmıştır [49].

Tablo 5.2 Johnson EAM yaklaşımının Cu için potansiyel parametreleri [50].

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

EAM yaklaşımında bir i atomu üzerine etkiyen kuvvet, (5.10) ile verilen potansiyel enerji ifadesinin gradyentinden

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \cdot \frac{\partial \rho_j}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j}{\partial \rho_j} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (5.18)$$

şeklinde elde edilir.

5.3 Hazırlık Aşaması

N atomlu bir sistemde algoritma başlangıç konumlarının sayısı $3N$ dir. Çok sayıda atom için yapılan çalışmalarda ($N \sim 1000$), atom konumlarının elle programa girilmesi mümkün değildir. Bunun yerine, başlangıç değeri olarak, atomların ideal kristal örgü noktalarında bulundukları kabul edilebilir ve örgü noktaları, bir altprogram yardımıyla bilgisayarla hesaplatılabilir. Başlangıç atom hızlarının tanımlanmasında da çeşitli yöntemler kullanılabilir. T sıcaklığında dengedeki bir parçacık topluluğu için parçacık hızlarının Maxwell hız dağılımına uyması, başlangıç atom hızlarının belirlenmesinde büyük kolaylık sağlar. Böyle bir topluluk için Maxwell hız dağılımı ifadesi

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (5.19)$$

şeklinde verilir [51]. 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.

5.4 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 ve bu bölgedeki sisteme *Dengeleme Fazı* denir [13]. Enerji verme veya alma işlemi genellikle, termostat parametresi olarak tanımlanan bir değerle atom hızlarının çarpılmasıyla sağlanır. Hızların bu şekilde ayarlanması işlemine ise *Hız Skalalama* denilmektedir.

Sistem kinetik enerjisini ölçmenin en genel yolu sıcaklık ölçümüdür. Sıcaklığın ölçülmesinde eşbölüşüm teoreminden yararlanılabilir. Eşbölüşüm teoremine göre,

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (5.17)$$

ve

$$\frac{\left(\frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \right)}{(2/3 N)} = k_B T \quad (5.18)$$

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,

$$(\beta v_i)^2 = \overline{v_i^2} \quad \Rightarrow \quad \beta^2 \sum_i m_i v_i^2 = 3(N-1) k_B T_{ref} \quad (5.19)$$

$$\Rightarrow \quad \beta = \sqrt{\frac{3(N-1) k_B T_{ref}}{\sum_i m_i v_i^2}} \quad (5.20)$$

şeklinde elde edilir.

5.5 Sonuç Analizi

5.5.1 Termodinamik analizler

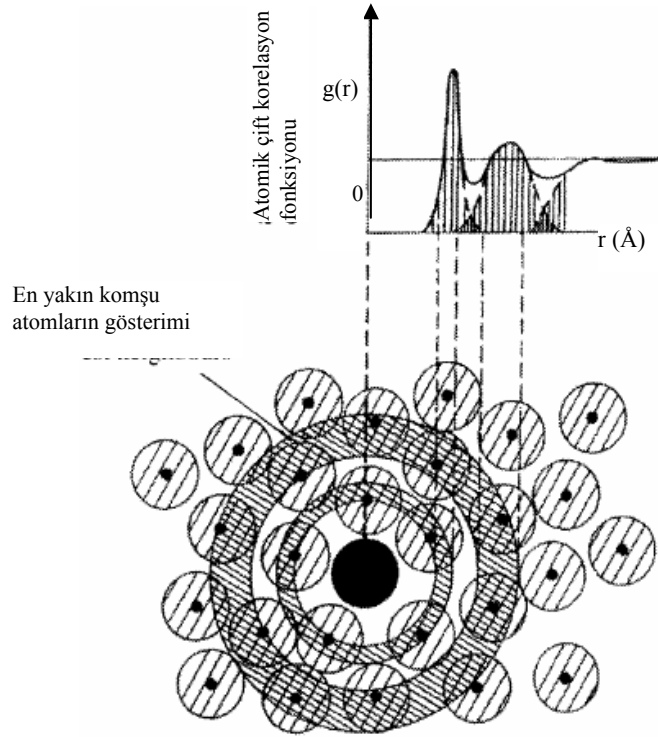
MD benzetimlerinde kinetik enerji, potansiyel enerji, basınç, hacim, entalpi, sabit basınç veya sabit hacim altında ısı kapasiteleri gibi termodinamik nicelikler doğrudan hesaplanabilir. Ancak, entropi, serbest enerji ve kimyasal potansiyel enerji gibi nicelikler doğrudan hesaplanamaz. Bu niceliklerin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

5.5.2 Radyal dağılım fonksiyonları

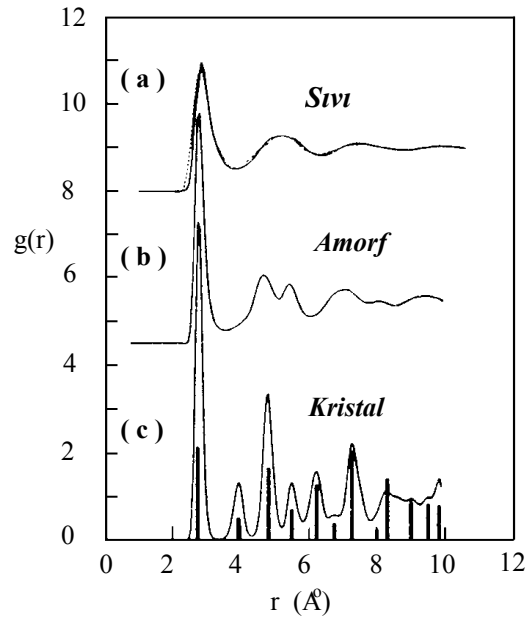
Maddelerin fazları, büyük ölçüde atomlarının uzayda sıralanışı ve birbirleri arasındaki korelasyonlar ile belirlenebilir. Kristal yapı katıların atomları uzayda periyodik olarak dizilmiştir. Böyle bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik uzaklıklı komşulara sahiptir. Referans noktası 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)

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i^N n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (5.26)$$

şeklinde tanımlanır. Böyle bir hesaplama yönteminin geometrik gösterimi Şekil 5.1 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 5.2 de görülmektedir [52].



Şekil 5. 1 Kare ortalama yerdeğiştirme gösterimi [53].



Şekil 5.2 Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları [52].

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kristal, amorf ve nano yapıli sistemlerin durum denklemlerini ve termodinamik yüzey denklemlerini incelemek amacıyla yapılan benzetim çalışmaları Ni ve Cu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Ni sistemi için atomlar arasındaki fiziksel etkileşmeler, (5.12)-(5.14) bağıntılarıyla verilen Voter-Chen potansiyel fonksiyonlarının (5.10) denkleminde yerine yazılmasıyla elde edilen EAM yaklaşımı kullanılarak modellenmiştir. Cu sistemi için atomik etkileşmelerin modellenmesinde ise (5.15)-(5.17) bağıntılarıyla verilen Johnson EAM yaklaşımından yararlanılmıştır. Kullanılan EAM yaklaşımları için potansiyel enerji fonksiyonlarının değişimleri Kısım 6.1 de detaylı olarak verilmiştir.

Potansiyel fonksiyonlarının incelenmesinden sonra, Ni ve Cu metallerinin kristal yapıları için durum denklemleri MD benzetimleri ile elde edilmiştir. Bu çalışmalarda, şekil ve hacimce değişebilir Parrinello-Rahman MD yöntemi kullanılmıştır. MD başlangıç hücre yapısı olarak, 500 Ni atomunun fcc örgü noktalarına yerleştirildiği ve MD hücresinin üç temel doğrultusunda periyodik sınır şartlarının kullanıldığı model yapı üzerinde çalışılmıştır. Sınır şartlarının kullanılmasıyla, 500 atomluk kristal yapının suni olarak sonsuz bir yapı gibi görünmesi sağlanmıştır. Böylece, küçük sistem için yüzey etkilerinin oluşması önlenmiştir. Başlangıç benzetimi olarak basınç 0GPa da sabit tutulmuş ve sıcaklık 100K den 1500K e kadar 100K aralıklarla artırılmıştır. Daha sonra aynı benzetim çalışması; 0,5GPa, 1GPa, 2GPa, 4GPa, 10GPa, 15GPa ve 20GPa basınç değerleri için tekrarlanmıştır. Böylece, hem izoterm hem de izobar eğrileri elde edilmiştir. Aynı işlemler bakır için yine sınır şartlarının uygulandığı 500 atomlu MD hücresi ve fcc yapısı kullanılarak, Ni için uygulanan basınç değişimleri aynı kalmak şartıyla, sıcaklık 100K den 800K e kadar 50K aralıklarla artırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar kullanılarak durum denklemleri ve termodinamik yüzey denklemleri elde edilmiştir. Elde edilen denklemler; Vinet, Davydov ve Birch-Murnaghan denklemleri ile karşılaştırmalı olarak Kısım 6.2 de verilmiştir.

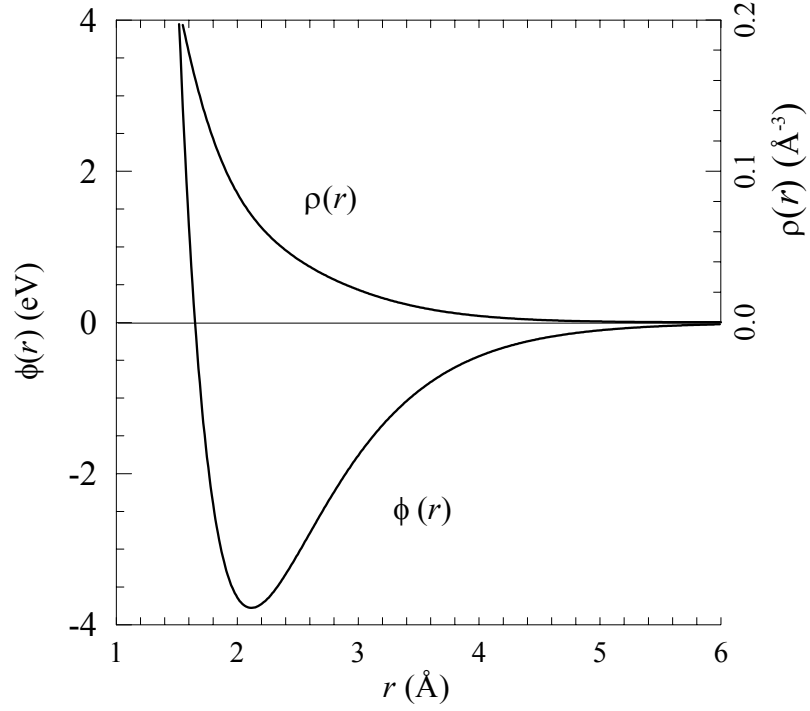
Amorf yapılar için durum denklemlerinin elde edilmesi amacıyla sadece Ni metali üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, amorf fazda Ni elde etmek için hızlı soğutma tekniği kullanarak, sıvı fazdaki 500 atomlu Ni model sistemi $3,84 \times 10^{12}$ K/s soğutma hızıyla amorf faza dönüştürülmüştür. Soğutma hızı, $\Delta T/(n\Delta t)$ şeklinde hesaplanmaktadır. Burada $\Delta t=1,58 \times 10^{-15}$ s olarak hesaplanan integrasyon zaman adımı büyüklüğüdür. $n=280000$ ise soğutma sürecinde beklenen integrasyon sayısıdır. Böylece soğutma hızı $1700/(280000 \times 1,58 \times 10^{-15})$ şeklinde hesaplanmıştır. Elde edilen amorf Ni, sabit sıfır basınçta sıcaklık 200K den 400K e kadar, 25K aralıklarla ısıtılmıştır. Daha sonra aynı model sistem üzerinde; 0,5GPa, 1GPa, 2GPa, 4GPa, 10GPa, 15GPa ve 20GPa basınç değerleri için çalışmalar tekrarlanmıştır.

Benzetimlerden elde edilen termodinamik değerleri kullanılarak amorf Ni için P - V - T yüzeyi çizilmiştir. Çizilen bu yüzey Table Curve 3D programından eğriye uyarlama yapılarak $V = f(T, P)$ yüzey denklemi elde edilmiştir. Bu çalışmayla ilgili sonuçlar Kısım 6.3 de verilmiştir.

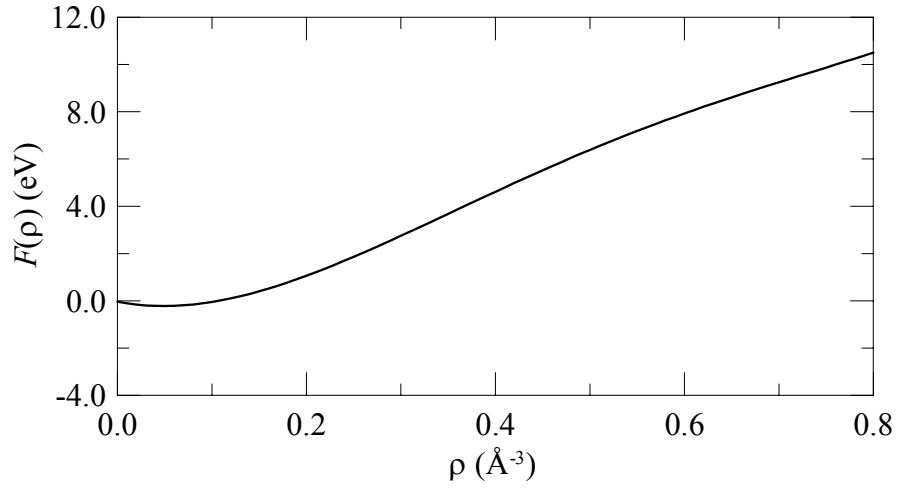
Nano yapıli sistemler genellikle yalıtılmış veya bir matriks içine gömülmüş sistemler olarak incelenmektedir. Bu tez çalışmasında incelenen nano yapıli Ni model sistemi yalıtılmış bir sistem olarak ele alınmıştır. Bu amaçla, model sistemin çalışılacağı MD hücresinde periyodik sınır şartları kaldırılmıştır. Böylece, küçük atom sayılı sistemin yüzey etkilerinden etkilenmesine izin verilmiştir. Bu durumda sistemin her türlü termodinamik davranışı üzerinde yüzey/hacim oranının etkili olması beklenmektedir. Çalışmalara ilk olarak, atom sayısının (sistem büyüklüğünün ya da yüzey/hacim oranının) termodinamik parametreler üzerindeki etkileri incelenerek başlanmıştır. Çalışmalarda, sistem sıcaklığı 300K de sabit tutup 108, 256, 500, 864, 1372, 2048, 2916, 4000, 5374, 6912 atom sayıları için ayrı ayrı termodinamik değişimler analiz edilerek, atom sayısına bağıli potansiyel enerji ve entalpi değişimleri incelenmiştir. Nano yapıli amorf nikel oluşturmak için, aynı atom sayılarına sahip kristal fazdaki nano yapıli model nikel sistemleri 2000K sıcaklığında sıvı fazda 50.000 MD integrasyon adımı boyunca dengelenerek yeterince karışmış bir sıvı faz elde edilmiştir. Elde edilen sıvı model sistem $1,2 \times 10^{13}$ K/s soğutma hızıyla soğutularak 2000K deki dengelenmiş sıvı sistem 100K de amorf hale getirilmiştir. Bu işlemde, her biri $1,58 \times 10^{-15}$ s olan toplam 100.000 integrasyon adımı çalışılmıştır. Böylece, soğutma hızı $1900\text{K}/(100.000 \times 1,58 \times 10^{-15}\text{s})$ ifadesinden bulunmuştur. Amorf hale getirilen bu nano yapıların atom sayısına bağıli entalpi ve potansiyel enerji değişimleri incelenmiştir. Sonuçlar, benzer yapıli sistemler üzerinden elde edilmiş literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak Kısım 6.4 de tartışılmıştır.

6.1 Voter-Chen ve Johnson Potansiyel Fonksiyonları

Voter-Chen EAM yaklaşımında kullanılan (5.12) ve (5.13) bağıntıları ile verilen ikili etkileşme ve yük yoğunluğu fonksiyonlarının değişimleri Şekil 6.1 de, gömme enerjisi fonksiyonunun değişimi ise Şekil 6.2 de görölmektedir. Şekil 6.1 de, ikili etkileşme potansiyelinin, sadece itici bir potansiyel olmadığı ve belirli bir denge uzaklığının altında itici, denge değerinin üzerinde ise çekici bir değişime sahip olduğu görölmektedir. Ayrıca, aynı şekilde, atomik elektrostatik yük yoğunluğunun, (5.13) bağıntısına uygun olarak uzaklıkla üstel azaldığı görölmektedir. Şekil 6.2 de gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğuna bağıli değişiminden, düşük yük yoğunluğu bölgesinde, çekici bir etki ile sonuçlanacak biçimde negatif eğriliğe sahip olduğu, ancak yük yoğunluğunun artması halinde itici bir karaktere sahip olarak pozitif değerler aldığı görölmektedir.



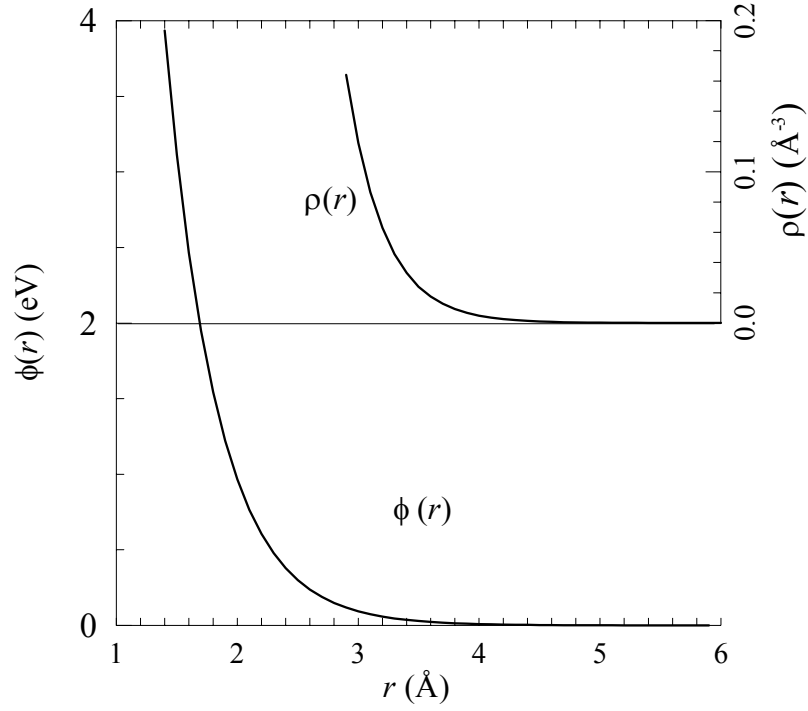
Şekil 6.1 Voter-Chen EAM yaklaşımı için gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğu ile değişimi.



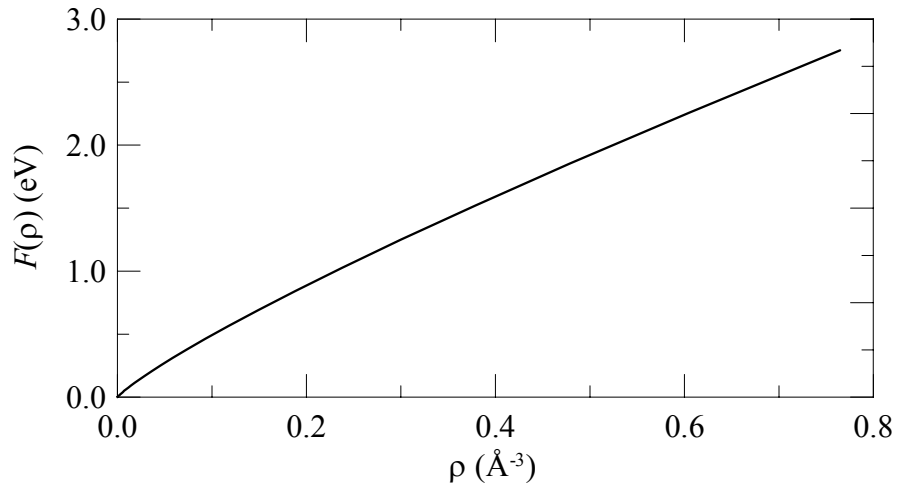
Şekil 6.2 Voter-Chen EAM yaklaşımı için gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğu ile değişimi.

Johnson EAM yaklaşımında kullanılan (5.15) ve (5.16) bağıntıları ile verilen ikili etkileşme ve yük yoğunluğu fonksiyonlarının değişimleri Şekil 6.3 de, gömme enerjisi fonksiyonunun değişimi ise Şekil 6.4 de görülmektedir. Şekil 6.3 de, ikili etkileşme potansiyelinin, Voter-Chen fonksiyonundan farklı olarak sadece itici bir potansiyel olduğu ve uzaklık arttıkça üstel olarak azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde, atomik elektrostatik yük yoğunluğunun, (5.13) bağıntısına uygun olarak uzaklıkla $r^{-\beta}$ şeklinde azaldığı görülmektedir.

Şekil 6.3 de gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğuna bağlı değişiminden, yük yoğunluğunun denge yük yoğunluğu değerine yaklaştığı bölgede, giderek artan bir çekici etki oluşturacak biçimde negatif eğriliğe sahip olduğu, ancak yük yoğunluğunun denge yük yoğunluğundan daha büyük olması halinde azalan çekici karaktere sahip olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 6.3 Johnson EAM yaklaşımı için gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğu ile değişimi.



Şekil 6.4 Johnson EAM yaklaşımı için gömme enerji fonksiyonunun yük yoğunluğu ile değişimi.

6.2 Kristal Yapılı Modeller için Durum Denklemleri

6.2.1 Polinomik durum denklemleri

Burada yapılan benzetim çalışmalarının sonuçları Ni ve Cu için; sabit basınçta sıcaklık değişimi ile elde edilen izobar eğrilerinin üretilmesi ve sabit sıcaklıkta farklı basınç değerleri için izoterm eğrilerinin üretilmesi olarak iki grupta incelenebilir. Her iki metal için hesaplamalarda kullanılan deneysel veriler Tablo 6.1 de verilmiştir.

Tablo 6.1 Ni ve Cu için kullanılan V_0 (atomik hacim), K_0 (hacim modülü) ve K_0' (sıfır basınçta hacim modülünden türetilen basınç) parametreleri [54].

Element	V_0 (Å ³)	K_0 (GPa)	K_0' (GPa ⁻¹)
Ni	10,95	188,56	4,764
Cu	11,82	138,30	5,170

Elde edilen verilerin çok fazla olması sebebiyle tamamının tablolar halinde verilmesi mümkün değildir. Bu nedenle, Ni için 300K sabit sıcaklıkta basınca bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri Tablo 6.2 de ve ayrıca, aynı değişkenlerin 0GPa basınçta sıcaklığa bağlı verileri birer atlanarak Tablo 6.3 de verilmiştir.

Tablo 6.2 Nikel için MD benzetimlerinden elde edilen; 300K sıcaklıkta basınca bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri.

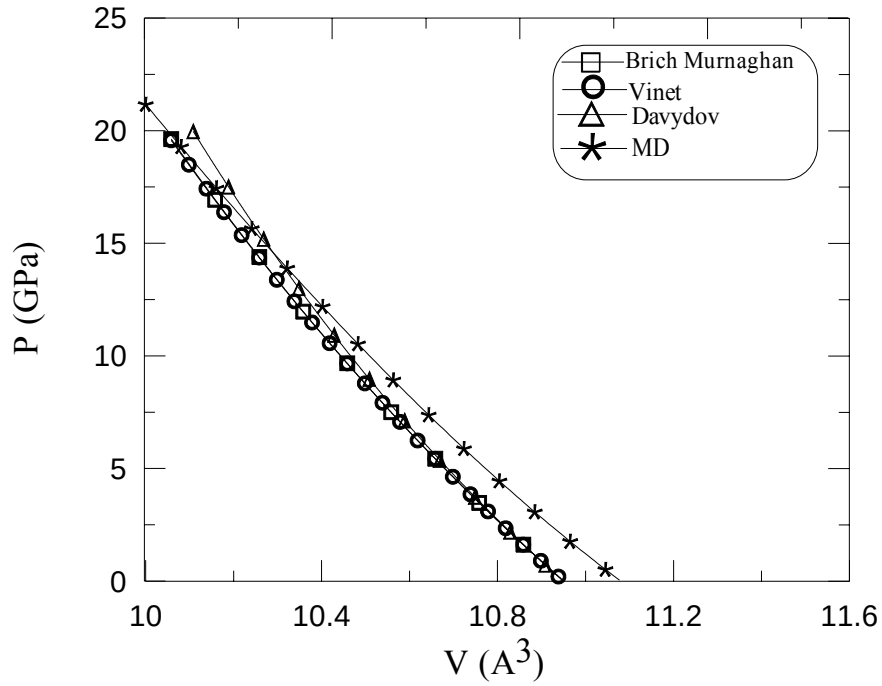
P (GPa)	Ep (eV)	H (kJ/mol)	V (Å ³)
0	-4,433	-423,8	11,08
0,5	-4,433	-420,5	11,05
1	-4,433	-417,2	11,01
2	-4,434	-410,7	10,95
4	-4,434	-397,8	10,83
10	-4,425	-359,7	10,51
15	-4,410	-328,8	10,27
20	-4,390	-298,5	10,05

Yapılan benzetim çalışmalarında Tablo 6.2 de verilen her basınç değeri için Tablo 6.3 deki veriler yenilenmiştir. Tablo 6.2 deki veriler polinomik eğriye uyarlanarak Şekil 6.5 deki P - V grafikleri çizilmiştir. Şekil 6.5 de ayrıca (4.32), (4.52) ve (4.55) denklemleri ile verilen Brich-Murnaghan, Vinet ve Davydov durum denklemleri kullanılarak elde edilen P - V eğrileri de karşılaştırma yapmak amacıyla bulunmaktadır. Brich-Murnaghan, Vinet ve Davydov durum denklemlerinin hesaplamalarında kullanılan madde parametreleri ise Tablo 6.1 de verilmiştir [54]. Şekil 6.5 deki grafikten polinomik eğri denklemi, eğri denkleştirme yöntemleri

kullanılarak belirlenmiş ve Denklem (6.1) de verilmiştir. Denklem parametreleri ise Tablo 6.4 de verilmiştir. İzoterm eğriler incelendiğinde, benzetim sonucu elde ettiğimiz eğrinin diğer bilinen denklem eğrileri ile nitel uyumlu olduğu, özellikle yüksek basınçta Brich-Murnaghan ve Vinet eğrisi ile daha uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 6.3 Nikel için 0GPa basınçta sıcaklığa bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri.

T (K)	V (Å ³)	Ep (eV)	H (kJ/mol)
100	10,97	-4,460	-428,9
300	11,08	-4,433	-423,8
500	11,20	-4,404	-418,5
700	11,33	-4,374	-413,1
900	11,46	-4,342	-407,5
1100	11,62	-4,308	-401,7
1300	11,78	-4,271	-395,7
1500	11,96	-4,232	-389,4



Şekil 6.5 300K deki Ni için izoterm eğrileri.

$$P(V) = \gamma_1 + \gamma_2 V + \gamma_3 V^2 + \gamma_4 V^3 \quad (6.1)$$

Tablo 6.4 Ni için elde edilen Polinomik eğri denkleminin parametreleri.

Element	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
Ni	-280,9	165,7	- 21,73	0,818

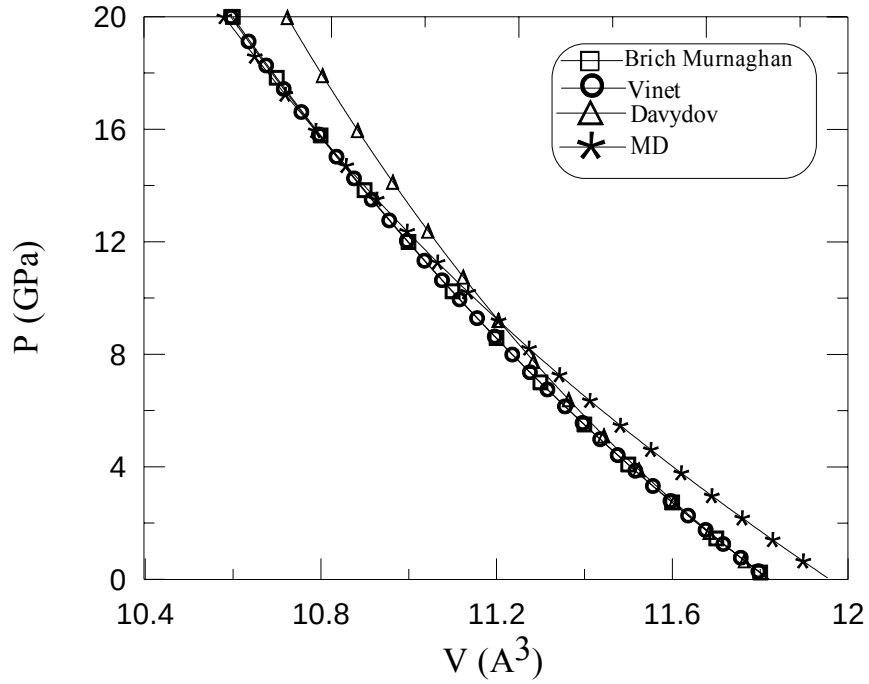
Bakır için elde edilen benzetim sonuçları yine sabit basınçta sıcaklık değişimine karşı ve sabit sıcaklıkta farklı basınç değerleri için incelenmiştir. 300K sabit sıcaklıkta basınca bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri Tablo 6.5 de ve ayrıca, aynı değişkenlerin 0GPa basınçta sıcaklığa bağlı derleri birer atlanarak Tablo 6.6 da verilmiştir. Yapılan benzetim çalışmalarında Tablo 6.5 de verilen her basınç değeri için Tablo 6.6 daki veriler yenilenmiştir. Tablo 6.5 deki veriler polinomik eğriye uyarlanarak Şekil 6.6 deki $P-V$ grafikleri; (4.43), (4.51) ve (4.53) denklemleri ile verilen Brich-Murnaghan, Vinet ve Davydov durum denklemleri kullanılarak elde edilen $P-V$ eğrileri ile birlikte görülmektedir. Brich-Murnaghan, Vinet ve Davydov durum denklemlerinin hesaplamalarında kullanılan madde parametreleri ise Tablo 6.1 de verilmiştir [54]. Şekil 6.6 deki grafikten polinomik eğri denklemi, eğri denkleştirme yöntemleri kullanılarak belirlenmiş ve Denklem (6.2) de verilmiştir. Denklem parametreleri ise Tablo 6.7 de verilmiştir. Bakır için elde edilen izoterm eğrilerini incelediğimizde Brich-murnaghan ve Vinet denklemleri ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Özellikle 12 GPa basınç bölgesinde tamamen uyum olduğu gözlenmiştir.

Tablo 6.5 Bakır için MD benzetimlerinden elde edilen; 300K sıcaklıkta basınca bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri.

P (GPa)	Ep (eV)	H (kJ/mol)	V (Å ³)
0	-3,452	-329,1	11,96
0,5	-3,452	-325,6	11,91
1	-3,452	-322,1	11,86
2	-3,452	-315,9	11,78
4	-3,451	-301,2	11,60
10	-3,437	-260,6	11,15
15	-3,416	-227,8	10,84
20	-3,392	-196,1	10,58

Tablo 6.6 Bakır için 0GPa basınçta sıcaklığa bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri.

T (K)	V (Å ³)	Ep (eV)	H (kJ/mol)
100	11,85	-3,479	-334,3
200	11,90	-3,465	-331,7
300	11,96	-3,452	-329,1
400	12,01	-3,438	-326,6
500	12,07	-3,426	-324,0
600	12,13	-3,410	-321,4
700	12,19	-3,396	-318,8
800	12,25	-3,382	-316,2



Şekil 6.6 300K deki Cu için izoterm eğrileri.

$$P(V) = \lambda_1 + \lambda_2 V + \lambda_3 V^2 + \lambda_4 V^3 \quad (6.2)$$

Tablo 6.7 Ni için elde edilen Polinomik eğri denkleminin parametreleri.

Element	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
Cu	2141	-572,0	45,90	1,250

6.2.2 Termodinamik yüzey denklemleri

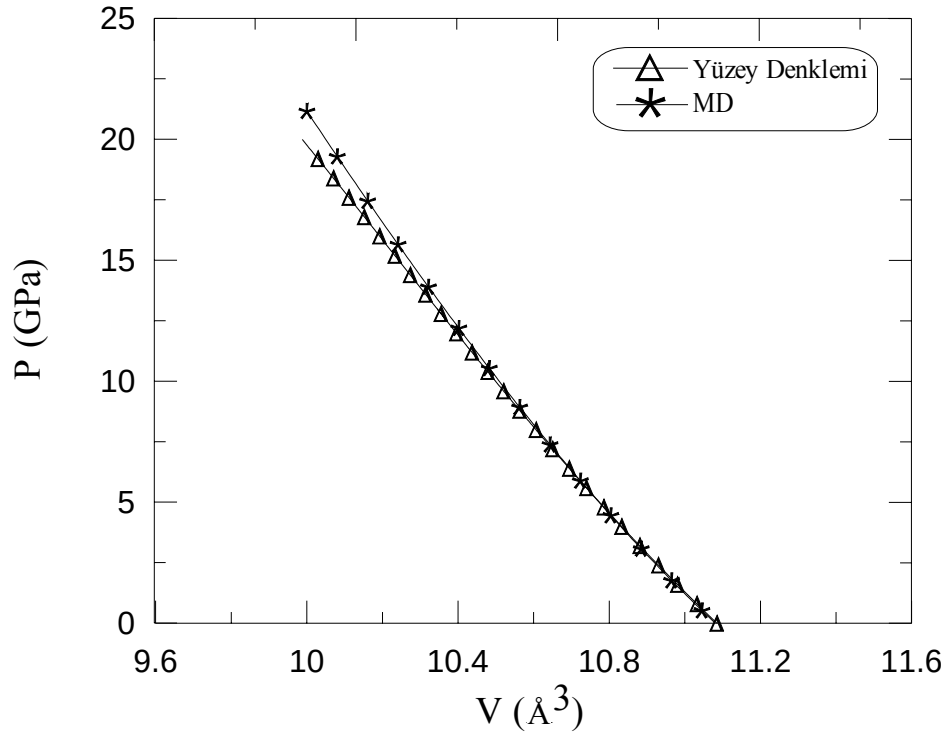
Ni ve Cu için termodinamik yüzeylerin elde edilmesi amacıyla; önce benzetim sonuçları doğrudan kullanılarak üç boyutlu grafikler çizilmiş ve bu yüzeylere ait yüzeylerin denklemleri Table Curve 3D programı yardımıyla elde edilmiştir. Daha sonra, elde edilen yüzey denklemlerinin benzetim sonuçları ile tutarlılığını göstermek amacıyla grafikleri yeniden üretilmiştir. Bu şekilde gerçekleştirilen çalışmalarda Ni ve Cu için hacmin sıcaklık ve basınca bağlı değişimini ifade eden $V=f(T,P)$ denklemleri türetilmiştir. Her iki metal için de Denklem 6.3 de verilen denklem formu seçilmiş olup belirlenen denklem parametreleri Tablo 6.8 de verilmiştir.

$$V(T,P) = \sigma_1 + \sigma_2 T + \sigma_3 P + \sigma_4 T^2 + \sigma_5 P^2 + \sigma_6 TP + \sigma_7 T^3 + \sigma_8 P^3 + \sigma_9 TP^2 + \sigma_{10} T^2 P \quad (6.3)$$

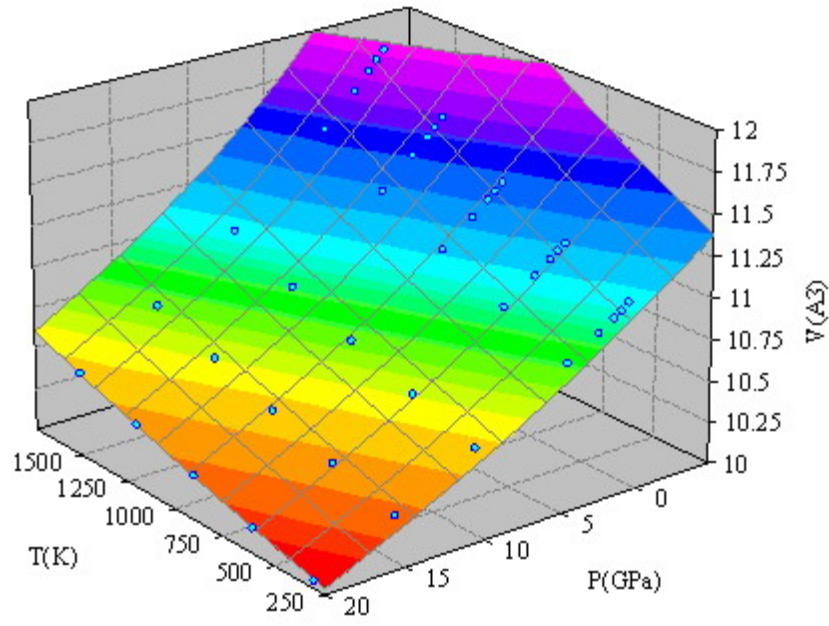
Tablo 6.8 Ni ve Cu için belirlenen yüzey denklem parametreleri.

Parametre	Ni	Cu
σ_1	10,922	11,80687
σ_2	$5,078 \times 10^{-4}$	$4,876 \times 10^{-4}$
σ_3	$-6,076 \times 10^{-2}$	$-9,027 \times 10^{-2}$
σ_4	$9,631 \times 10^{-8}$	$1,184 \times 10^{-7}$
σ_5	$1,063 \times 10^{-3}$	$1,252 \times 10^{-3}$
σ_6	$-2,026 \times 10^{-5}$	$-8,991 \times 10^{-6}$
σ_7	$1,741 \times 10^{-11}$	$-4,029 \times 10^{-11}$
σ_8	$-2,318 \times 10^{-5}$	$-6,451 \times 10^{-6}$
σ_9	$6,409 \times 10^{-7}$	$3,201 \times 10^{-7}$
σ_{10}	$-5,836 \times 10^{-9}$	$-5,539 \times 10^{-9}$

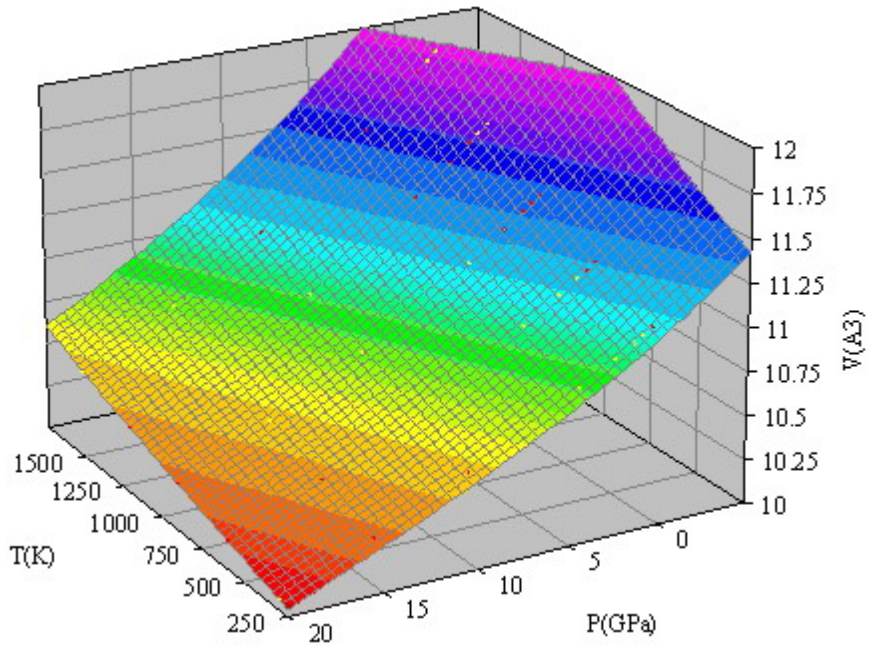
Yüzey denkleminde oluşturulan ve benzetim sonuçlarından çizilen P - V grafiği Şekil 6.7 de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Nikel için benzetim sonuçlarından çizilen termodinamik yüzey şekli Şekil 6.8a da ve yüzey denklemi yardımıyla çizilen yüzey şekli Şekil 6.8b de görülmektedir. Benzetim yüzeyleri ile denklem yüzeyleri karşılaştırıldığında sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Elde edilen yüzeylerin üst bölgelerindeki yatay kesilme, sistemin erime sıcaklığına yakın sıcaklık bölgelerini göstermektedir. Yüzeylerin, Vinet ve Davydov gibi durum denklemleriyle karşılaştırılabilmesi için $K(T)$ nin deneysel verilerinin bulunması gerekmektedir. Bu deneysel verilere ulaşamadığı için böyle bir karşılaştırma yapılamamıştır.



Şekil 6.7 300K de Ni için benzetim sonuçlarından ve yüzey denkleminde elde edilen P - V eğrileri.



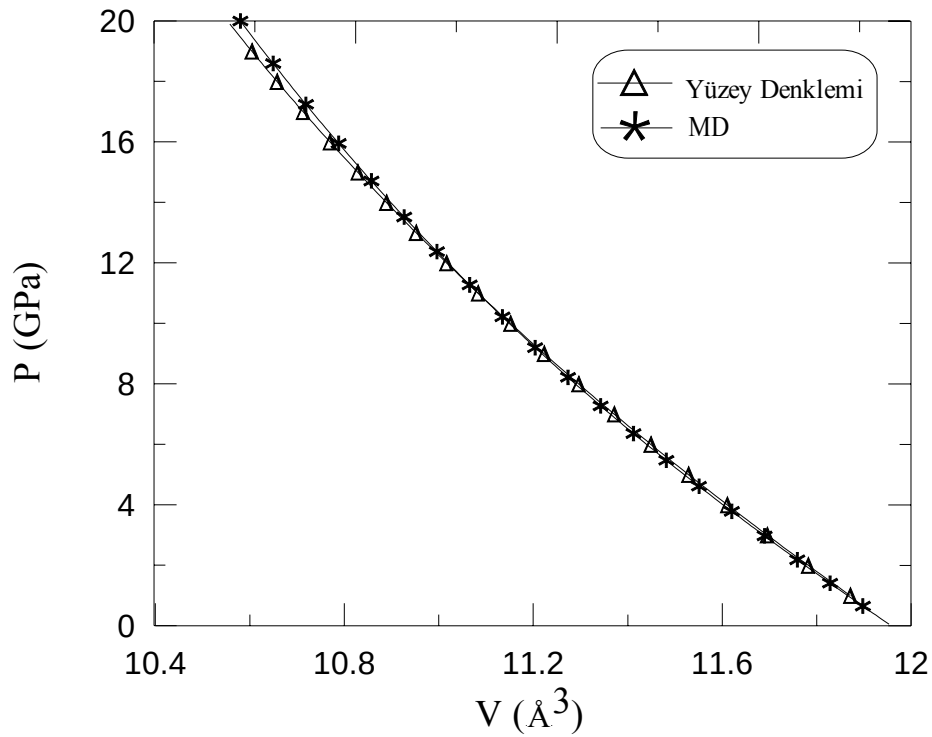
(a)



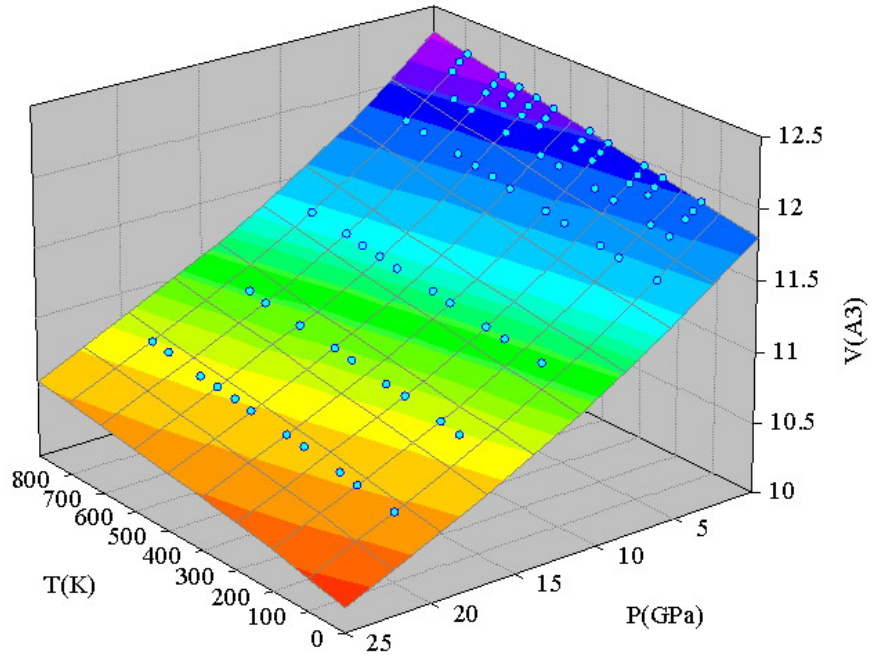
(b)

Şekil 6.8 a) 500 atomlu kristal Ni için benzetim sonuçlarından elde edilen P - V - T yüzeyi. b) Kristal Ni için elde edilen yüzey denkleminin ürettiği yüzey.

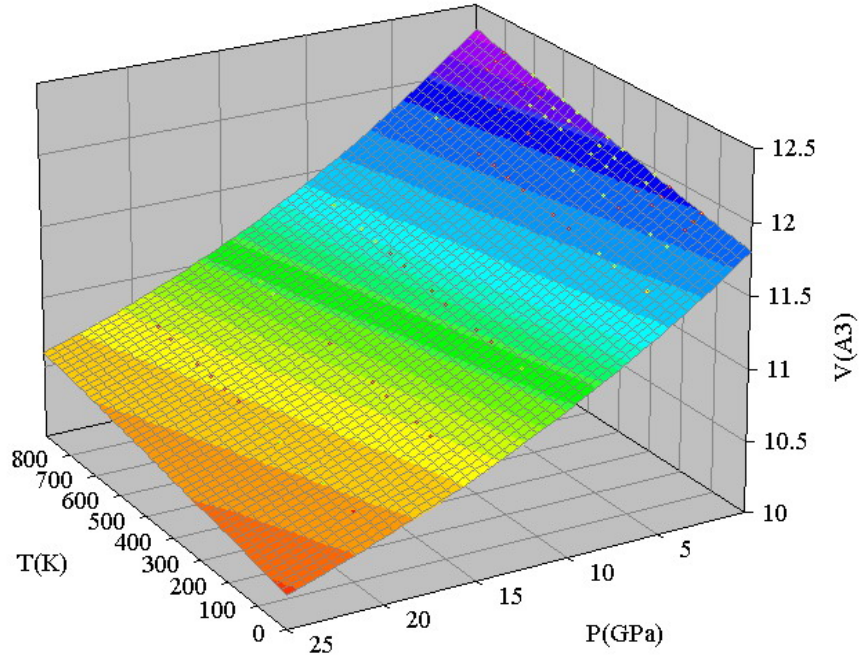
Bakır için elde edilen yüzey denkleminde ve benzetim sonuçlarından çizilen $P-V$ grafiği Şekil 6.9 da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi benzetim sonuçlarından ve yüzey denkleminde oluşturulan $P-V$ eğrileri birebir örtüşmektedir. Benzetim sonuçları ve yüzey denklemini kullanarak çizilen termodinamik yüzeyler sırasıyla Şekil 6.10a ve Şekil 10b de görülmektedir. Benzetim yüzeyleri ile denklem yüzeyleri karşılaştırıldığında sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Benzetimden oluşturduğumuz yüzey ile yüzey denkleminde elde ettiğimiz yüzeyin uyum içinde olması denklemin yüzeyi (PVT yüzeyini) iyi bir şekilde temsil ettiğini göstermektedir. Elde edilen yüzeylerin, Vinet ve Davydov gibi durum denklemleriyle karşılaştırılabilmesi için $K(T)$ nin deneysel verilerinin bulunması gerekmektedir. Bu deneysel verilere ulaşamadığı için böyle bir karşılaştırma yapılamamıştır.



Şekil 6.9 300K de Cu için benzetim sonuçlarında ve yüzey denkleminde elde edilen $P-V$ eğrileri.



(a)



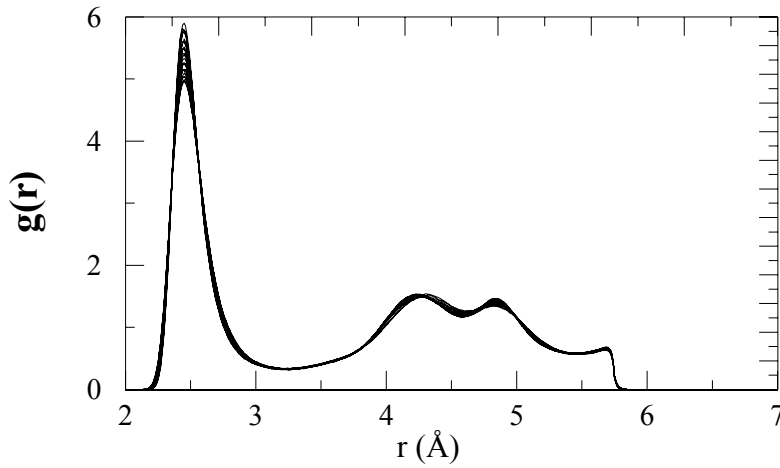
(b)

Şekil 6.10 a) 500 atomlu kristal Cu için benzetim sonuçlarından elde edilen PVT yüzeyi. b) Kristal Cu için elde edilen üç boyutlu denklemin ürettiği yüzey.

6.3 Amorf Yapılı Modeller için Durum Denklemleri

6.3.1 Polinomik durum denklemleri

Hızlı soğutma tekniği kullanılarak amorf hale getirilmiş nikel için, sabit basınç altında sıcaklık değişimi ile elde edilen benzetim sonuçları ve sabit sıcaklıkta basınç değişimi ile elde edilen benzetim sonuçları analiz edilmiştir. Elde edilen amorf yapının radyal dağılım grafiği Şekil 6.11 de görülmektedir. Benzetim sonuçlarından elde edilen basınca bağlı potansiyel enerji, entalpi ve hacim değerleri Tablo 6.9 da ve her basınç değeri için sıcaklığa bağlı sonuçlar Tablo 6.10 da verilmiştir. Tablo 6.9 dan elde edilen $P-V$ eğrisi Şekil 6.12 de görülmektedir. Amorf yapılara ait deneysel parametrelere ulaşamadığından dolayı amorf yapı için bilinen durum denklemleri eğrisi çıkarılamamıştır. Şekil 6.12 deki eğrinin eğri eğriye uyarlaması sonucu elde edilen durum denklemleri Denklem (6.4) de verilmiştir. Denklem parametreleri ise Tablo 6.11 dedir.



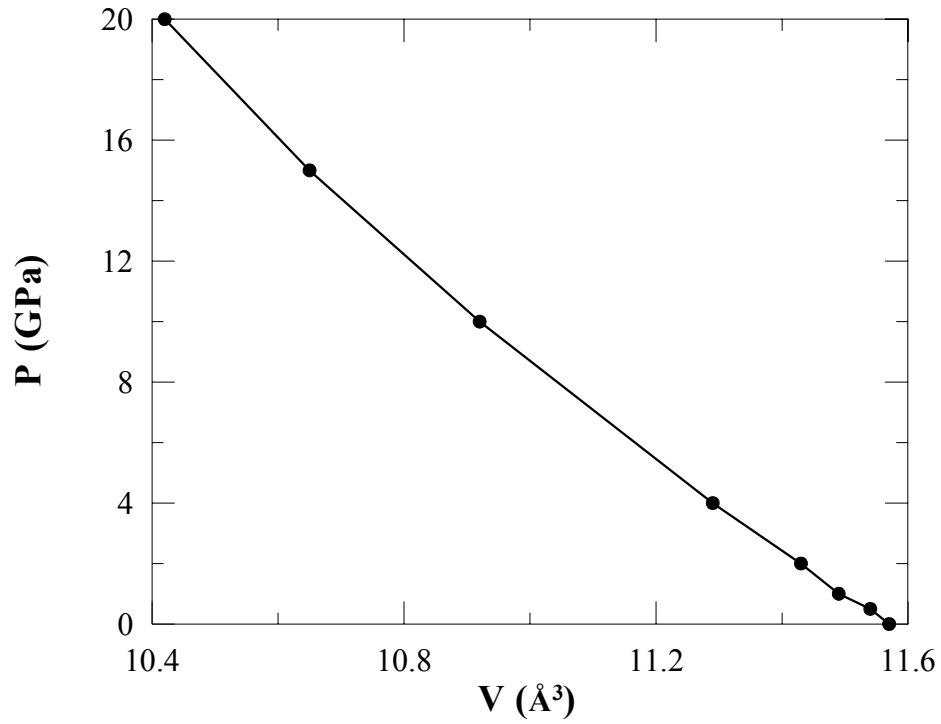
Şekil 6.11 Amorf Ni için radyal dağılımı grafiği

Tablo 6.9 Amorf yapıdaki nikel için MD benzetimlerinden elde edilen; 300K sıcaklıkta basınca bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri.

P (GPa)	Ep (eV)	H (kJ/mol)	V (Å ³)
0	-4,313	-412,3	11,57
0,5	-4,314	-408,9	11,54
1	-4,316	-405,6	11,49
2	-4,315	-398,7	11,43
4	-4,315	-385,2	11,29
10	-4,304	-345,6	10,92
15	-4,287	-313,5	10,65
20	-4,265	-282,2	10,42

Tablo 6.10 Amorf yapıdaki nikel için 0GPa basınçta sıcaklığa bağlı hacim, potansiyel enerji ve entalpi değerleri.

T (K)	V (Å ³)	Ep (eV)	H (kJ/mol)
200	11,51	-4,327	-414,9
225	11,53	-4,324	-414,2
250	11,55	-4,320	-413,6
275	11,56	-4,317	-412,9
300	11,57	-4,318	-412,3
325	11,59	-4,310	-411,6
350	11,61	-4,306	-411,0
375	11,61	-4,305	-410,5
400	11,61	-4,304	-410,1



Şekil 6.12 Amorf Ni için 300K sıcaklıkta benzetim sonuçlarından elde edilen P - V eğrisi.

$$P(V) = a + bV + cV^2 + dV^3 \quad (6.4)$$

Tablo 6.11 Denklem 6.4 parametreleri.

a	b	c	d
2762,81879	-677,88974	56,88449	-1,60178

6.3.2 Termodinamik yüzey denklemleri

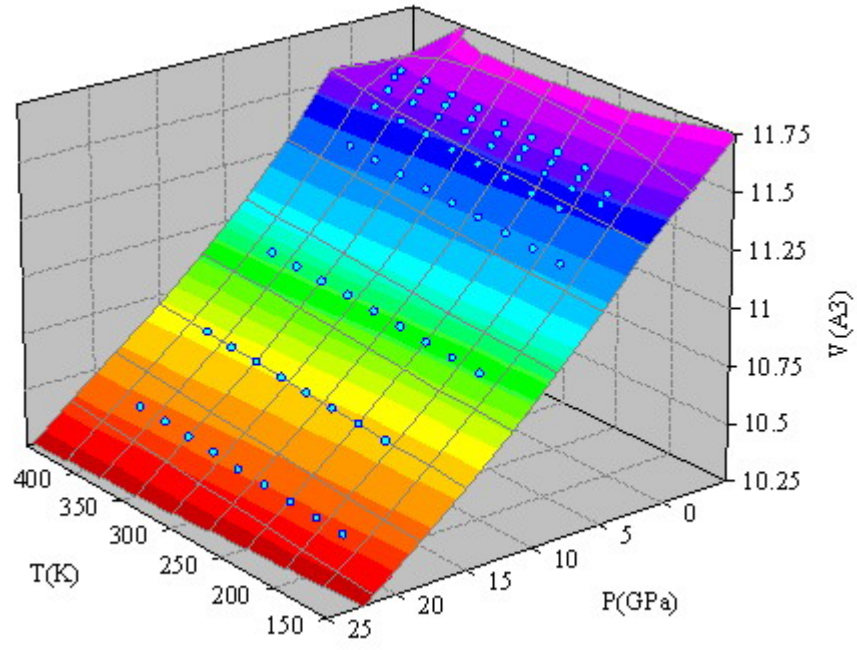
Amorf yapılı Ni için benzetim sonuçlarından elde edilen yüzey Şekil 6.13 (a) da ve üçboyutlu denklemden elde edilen yüzey ise Şekil 6.13 (b) de verilmiştir. Üç boyutlu yüzey denklemi denklem (6.5) de ve bu denklemin parametreleri de Tablo (6.12) de verilmiştir. Benzetim sonuçlarından elde edilen yüzey ile denklemden elde edilen yüzeyin uyumlu olduğu gözlenmektedir. Kristal yapı için elde edilen yüzeylerin üst bölgelerindeki yatay kesilme, sistemin erime sıcaklığına yakın sıcaklık bölgelerini göstermektedir. Amorf model sistemin yapısal kararlılığının korunmasını sağlamak ve kristal faza geçişini önlemek için amorf sistem sıcaklığı en fazla 400K değerine kadar çıkarılmıştır. Bununla birlikte, amorf sistem 20GPa basınç değerine kadar zorlanmıştır. Bu termodinamik şartlar altında amorf yapının kararlı kaldığı gözlenmiştir. Bu kararlılık, amorf sistem için çizilen yüzeylerde herhangi bir ani değişimin bulunmamasıyla doğrulanmaktadır. Elde edilen yüzeylerin, Vinet ve Davydov gibi durum denklemleriyle karşılaştırılabilmesi için $K(T)$ nin deneysel verilerinin bulunması gerekmektedir. Bu deneysel verilere ulaşamadığı için böyle bir karşılaştırma yapılamamıştır.

$$V(T, P) = \alpha_1 + \alpha_2 / T + \alpha_3 P + \alpha_4 / T^2 + \alpha_5 P^2 + \alpha_6 P / T \quad (6.5)$$

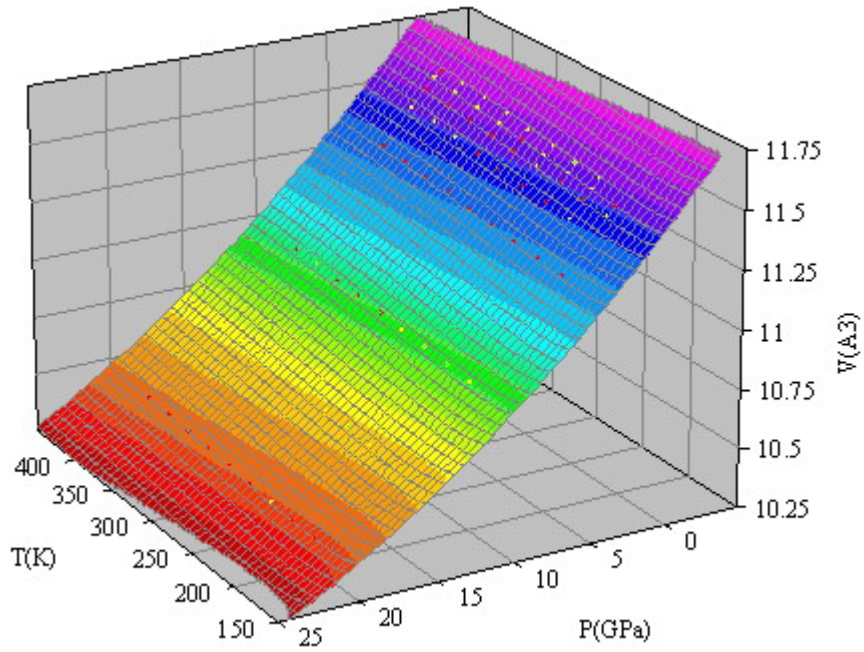
Tablo 6.12 Amorf Nikel için elde edilen denklem (6.5) parametreleri

Parametre	Amorf Nikel
α_1	11,87
α_2	-123,2
α_3	-0,075
α_4	10408
α_5	$7,257 \times 10^{-4}$
α_6	0,850

Nikelin kristal ve amorf yapıları için elde edilen yüzey denklemlerinden çizilen P - V eğrileri Şekil 6.14 de gösterildiği gibidir.

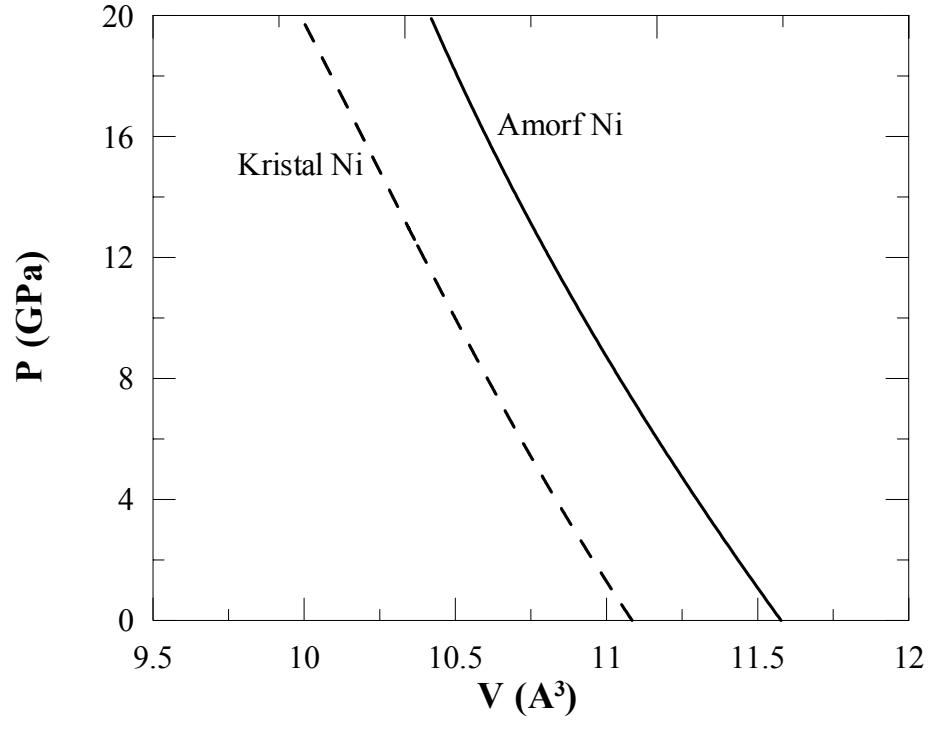


(a)



(b)

Şekil 6.13 Amorf yapılı Nikel için a) benzetim sonuçlarından elde edilen yüzey , b) denklemden elde edilen yüzey.



Şekil 6.14 Nikelin amorf ve kristal yapıları için elde edilen yüzey denklemlerinden çizilen P - V grafiği.

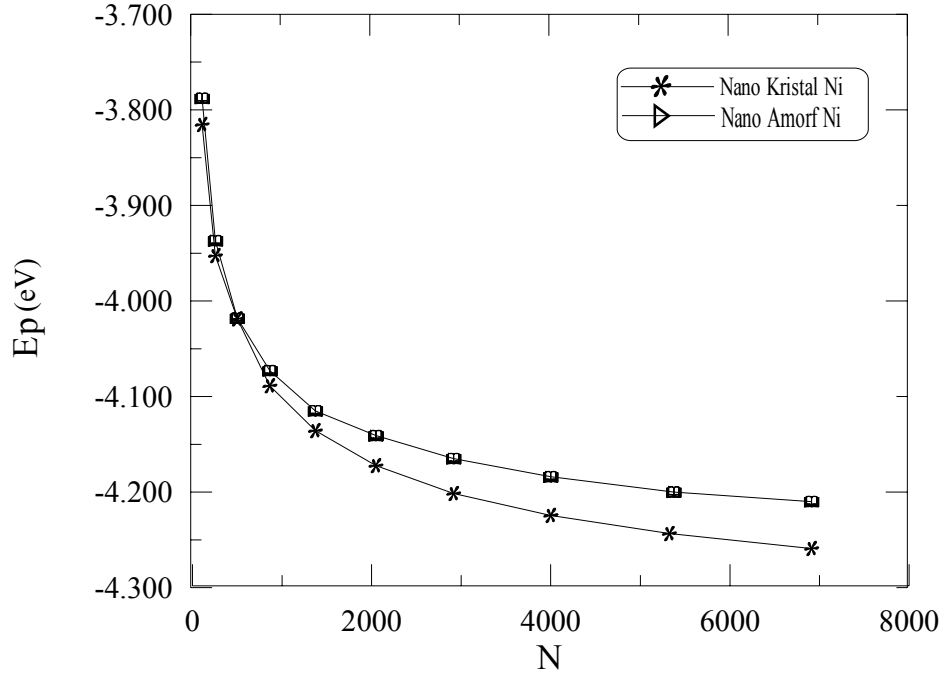
6.4 Nano Yapılı Ni ve Nano Yapılı Amorf Ni İçin Durum Denklemleri

6.4.1 Atom sayısına bağlı enerji değişimi

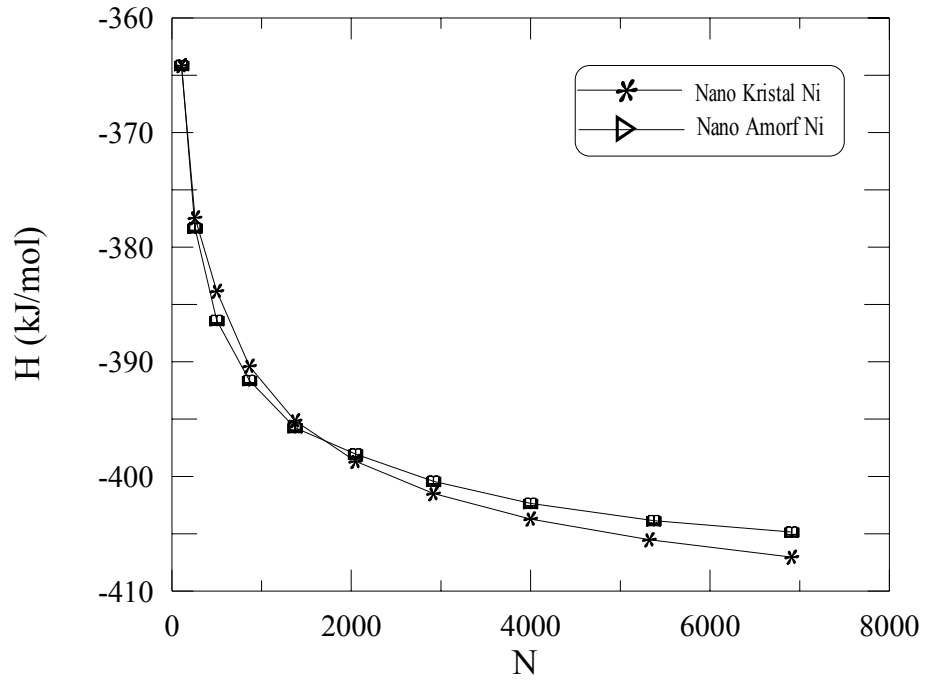
Benzetim sonuçlarından elde edilen nano yapı kristal ve nano yapı amorf nikel için atom sayısına bağlı entalpi ve potansiyel enerji değişimleri incelendi. Nano yapı nikelin, kristal ve amorf fazlarının atom sayısına bağlı entalpi ve potansiyel enerji değişimi Tablo 6.13 de verilmiştir. Tablo 6.13 de oluşturulan Şekil 6.15 (a) da atom sayısına bağlı potansiyel enerji değişimi, Şekil 6.15 (b) de ise atom sayısına bağlı entalpi değişimi verilmiştir. Şekil 6.15 deki grafiklerin doğrusal değişimi Şekil 6.16 (a ve b) da verilmiştir. Elde edilen bu grafiklerin literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, atom sayısına bağlı olarak atomların kristalleşme ve topaklaşma görüntüleri elde edilmiştir. 300K sıcaklıkta nano yapı kristal ve amorf Ni için atomik yapı görüntüleri Şekil 6.17 de görüldüğü gibidir.

Tablo 6.13 Nano yapı nikelin kristal ve amorf fazlarının atom sayısına bağlı entalpi ve potansiyel enerji değişimi.

Atom Sayısı (N)	Nano Yapılı Kristal Nikel		Nano Yapılı Amorf Nikel	
	H (kJ/mol)	Ep (eV)	H (kJ/mol)	Ep (eV)
108	-364,1	-3,815	-364,1	-3,788
256	-377,4	-3,952	-378,3	-3,937
500	-383,8	-4,018	-386,4	-4,018
864	-390,3	-4,088	-391,7	-4,073
1372	-395,1	-4,135	-395,6	-4,115
2048	-398,6	-4,172	-398,0	-4,141
2916	-401,4	-4,201	-400,4	-4,165
4000	-403,7	-4,224	-402,3	-4,184
5324	-405,5	-4,243	-403,8	-4,200
6912	-407,0	-4,259	-404,8	-4,210

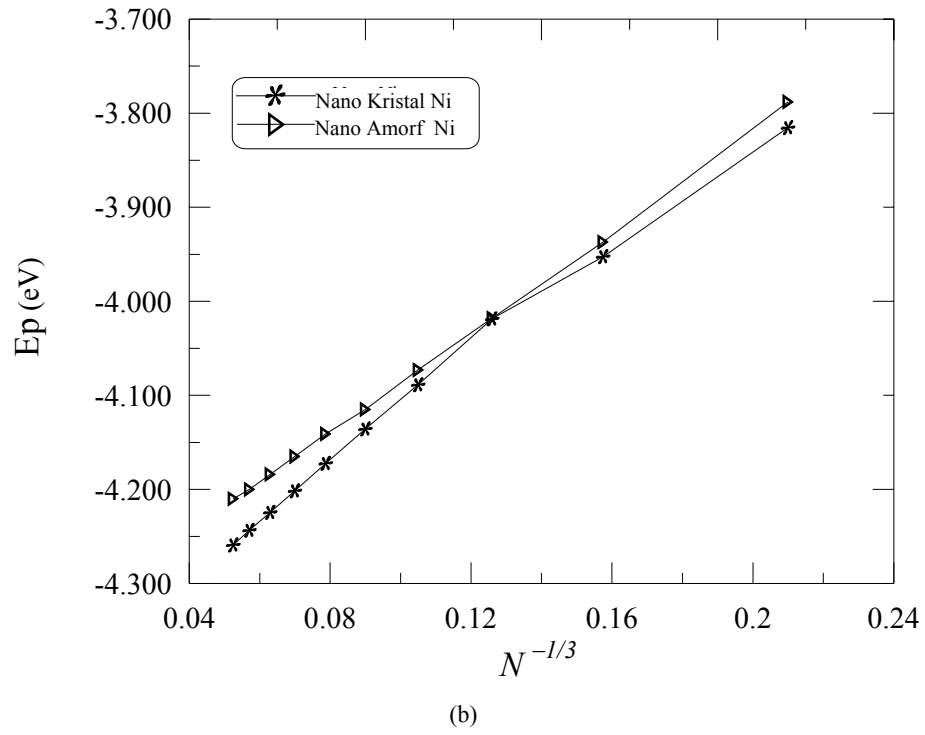
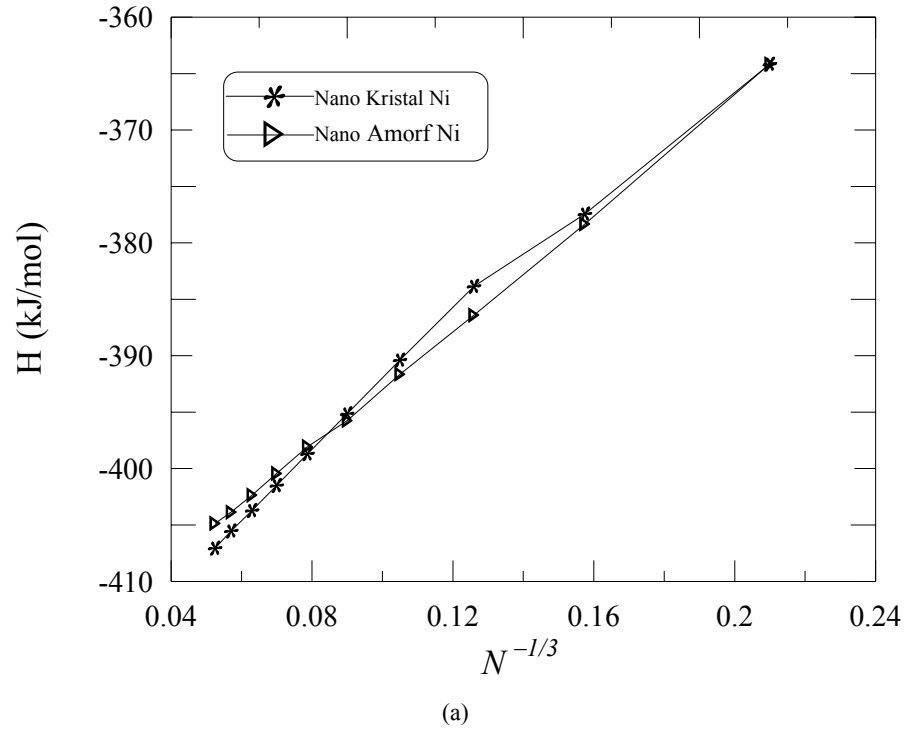


(a)

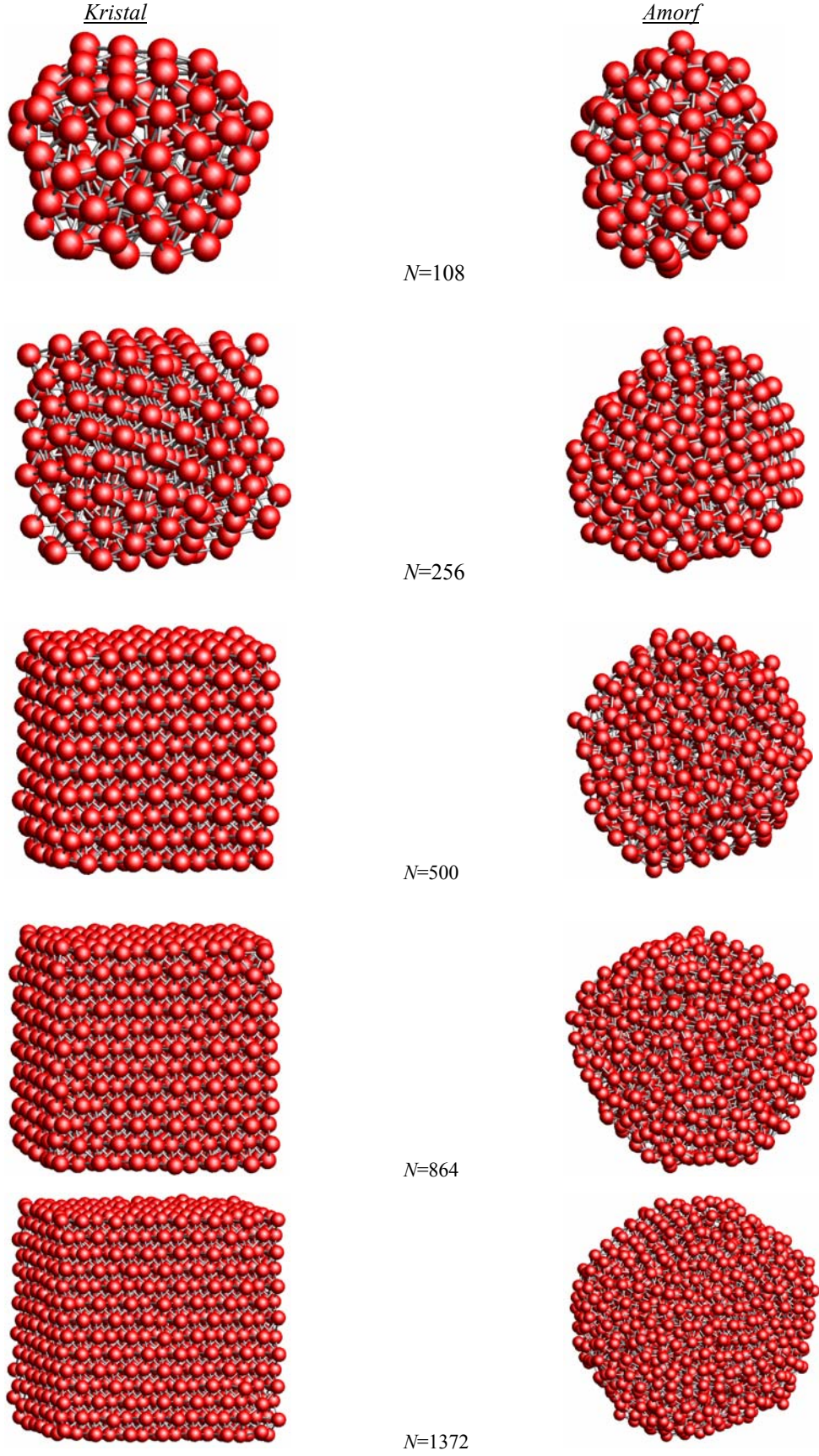


(b)

Şekil 6.15 Nano yapı Ni ve amorf Ni için, a) atom sayısına bağlı potansiyel enerji değişimi, b) atom sayısına bağlı entalpi değişimi.



Şekil 6.16 Nano yapılı Nikelin kristal ve amorf fazları için atom sayısına bağlı, a) entalpi, b) potansiyel enerji, doğrusal değişim grafikleri.



Şekil 6.17 300K de nano yapılı kristal ve nano amorf fazlı nikelin farklı atom sayıları için yapıları.

Nano yapılara bakıldığında, Şekil 6.15 (a) da görüldüğü gibi yaklaşık 500 atoma kadar kristal ve amorf fazların potansiyel enerji değerleri birbirine çok yakındır. Atom sayısının artmasıyla potansiyel enerji değerleri gittikçe değişmekte ve bu değişimde atom sayısının artmasıyla artmaktadır. Şekil 6.15 (b) de görülmek üzere, yaklaşık 2000 atom sayısına kadar kristal ve amorf fazların entalpi değişimleri birbirine yakın değerlerdedir. 2000 atomdan sonra atom sayısının artmasıyla bu değişim gittikçe artmaktadır.

6.4.2 Nano yapıların durum denklemleri

Bu tez çalışmasında, MD yönteminde kullanılan Parrinello-Rahman metodunun nano yapıların hacmini doğru hesaplayamadığı görülmüştür. Ayrıca, “Material Simulations” adlı bir paket program ile de çalışılmış fakat yine de nano yapıların hacmi hesaplanamamıştır. Bu problem için literatürde birkaç çözüm önerisi bulunmakta fakat bu önerilerin de doğru sonuçlar üretmediği görülmüştür. Nano yapıların hacim hesaplamaları günümüzde de önemli bir problemdir. Özellikle amorf gibi şekilsiz yapılar için hacmin hesaplanması daha da önem kazanmaktadır. Bu durumda hacme bağlı durum denklemlerinin ifade edilmesinde de zorluklar çıkmaktadır. Bu problemin çözümü için kullanılan yaklaşımlardan birisi; atomik hacimleri Wigner-Seitz ilkel hücre hacmine yaklaştırmak şeklindedir. Burada, boşlukları ifade etmek için, i inci atomun en yakın komşuluk sayısına bağlı olan γ_i şeklinde bir skala parametresi kullanılmaktadır. Buna göre, V_i i inci atomun hacmi olmak üzere N atomdan oluşan bir sistemin hacmi,

$$V = \sum_{i=1}^N V_i \quad (6.6)$$

ve

$$V_i = \gamma_i \frac{4}{3} \pi \sum_{j \neq i}^{nc} \left(\frac{r_{ij}}{2} \right)^3 \quad (6.7)$$

şeklinde hesaplanmaktadır [55]. Burada nc koordinasyon sayısıdır ve γ çarpanı atomik doldurma faktörü olarak değerlendirilmektedir. Bu metot kullanılarak, Ni nano kristal sisteminde atom başına hacim $11,27\text{\AA}^3$ olarak elde edilmiştir [55]. Bu yöntemde doldurma faktörünün hesaplanmasında çeşitli zorluklar bulunmaktadır. Ayrıca, Ni metalinin kristal fazı için atomik hacmin $10,90\text{\AA}^3$ ($a^3/4$, $a=3,52\text{\AA}$) olduğu düşünülürse beklenenden daha büyük hacim değerleri üretmektedir.

Hacim hesaplamada kullanılan diğ er bir yöntem ise, sistemin k t le merkezini hesaplayıp, buradan eylemsiz dönme (gyration) merkezini ve daha sonra da topak sistemin yarıçapına ulaşmayı amaçlar. Böylece, topak sistemi küresel kabul edilip buradan sistem hacmi hesaplanır. Buna göre, R_{at} atomik yarıçap ve R_{cm} k t le merkezi olmak üzere topak sistem yarıçapı,

$$R_C = R_g \sqrt{5/3} + R_{at} \quad (6.9)$$

ve

$$R_g = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (R_i - R_{cm}) \quad (6.10)$$

şeklinde hesaplanmaktadır [56]. Bu yöntemle hesaplanan hacim değerinin de beklenen değerden küçük sonuçlar ürettiği bilinmektedir.

Bu yöntemlere bir alternatif olarak, bu tez çalışmasında farklı ve  zg n bir yöntem denenmiştir. Bu yönteme göre, sistemin koordinat merkezini dikkate alan bir radyal yoğunluk profili elde edilmiş, bu yoğunluk profilinin ortalamasından ortalama yoğunluk hesaplanmış ve ortalama yoğunluk değeri kullanılarak hacim hesaplaması yapılmıştır. Buna göre, herhangi bir şekle sahip sistem için radyal yoğunluk,

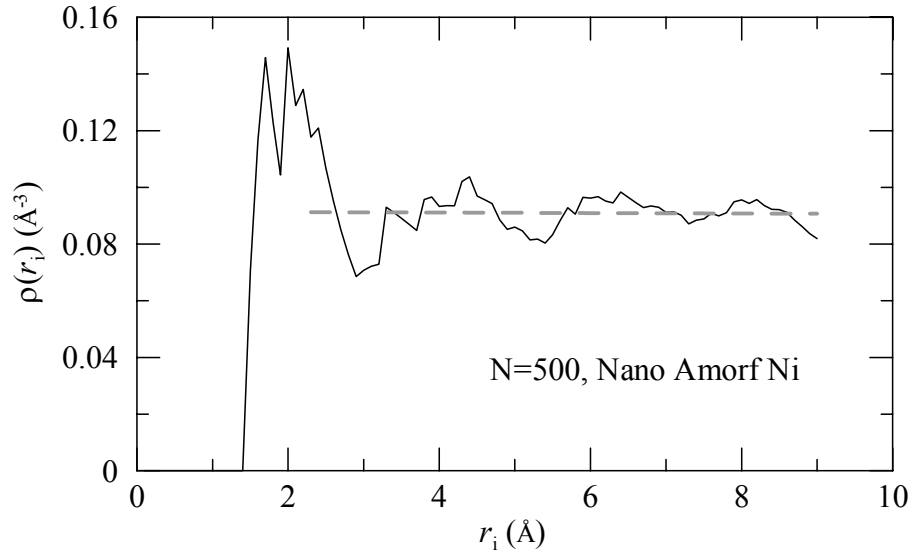
$$\rho(r_i) = \frac{3 \sum_j n_j}{4 \pi r_i^3} \quad (6.11)$$

şeklinde hesaplanmıştır. Burada n_j , r_i yarıçaplı k re içinde kalan atom sayısıdır. Böyle bir hesaplama sonucunda 500 atomluk nano yapılı amorf Ni sistemi için elde edilen yoğunluk profili şekil 6.18 de g r lmektedir.

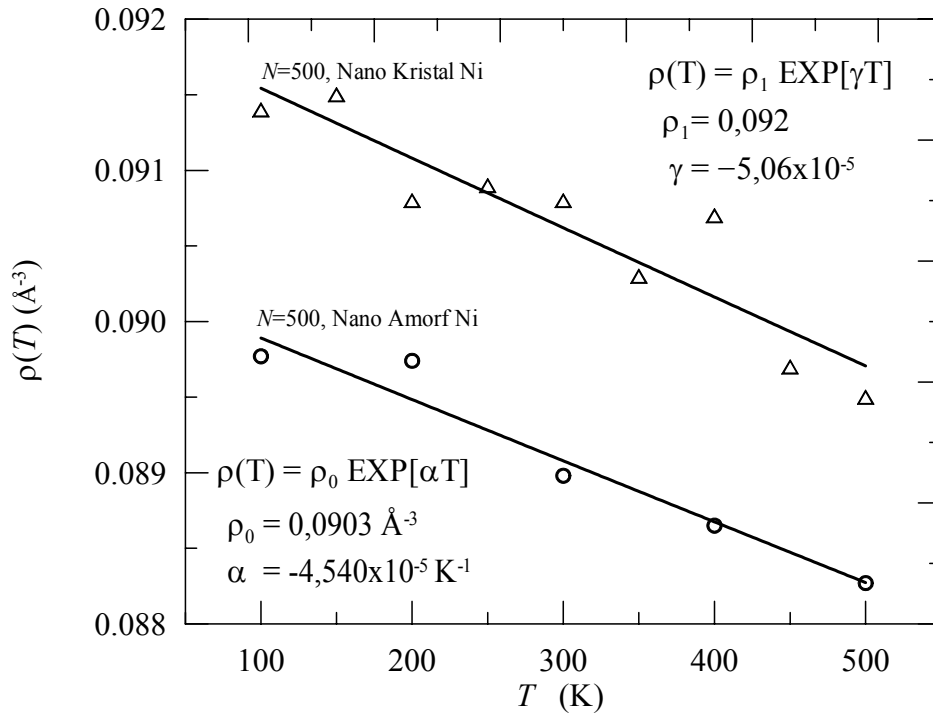
şekil 6.19 da görüldüğü gibi elde edilen radyal yoğunluk profilinin ortalamasıyla elde edilen ortalama yoğunluk değerlerinin, 500 atomlu nano yapıların kristal ve amorf fazlarına ait sıcaklıkla değişimleri şekil 6.19 da ve bu ortalama değerler kullanılarak $V = 1/\rho_{ort}$ şeklinde hesaplanan hacim değerlerinin sıcaklıkla değişimleri şekil 6.20 de verilmiştir. MD hücresine periyodik sınır şartlarının uygulanmasıyla elde edilmiş, hacimli (bulk) sistemi temsil ettiği düşünülen 500 atomluk Ni kristal sisteminin hacminin sıcaklıkla değişimi de nano yapılı sistemlerle karşılaştırma yapmak amacıyla şekil 6.20 de g r lmektedir. Bu şekilden, nano kristal Ni sisteminin 300K deki atom başına hacim değeri $11,01 \text{ \AA}^3$ olarak belirlenmiştir. Bu değerin (6.27) bağıntısıyla elde edilen $11,27 \text{ \AA}^3$ değerinden deha uygun olduğunu düşünüyoruz.

şekil 6.19 da nano kristal yapılı sistemin nano amorf yapılı sisteme göre genel olarak daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu g r lmektedir. Yoğunluk değerinin her iki sistem için de sıcaklıkla benzer şekilde azaldığı belirlenmiştir. Yoğunluğun sıcaklıkla değişimini veren

fonksiyonlar Şekil 6.19 içinde parametreleri belirlenmiş olarak verilmiştir. Bu fonksiyonları durum denklemleri olarak değerlendirmek mümkündür.

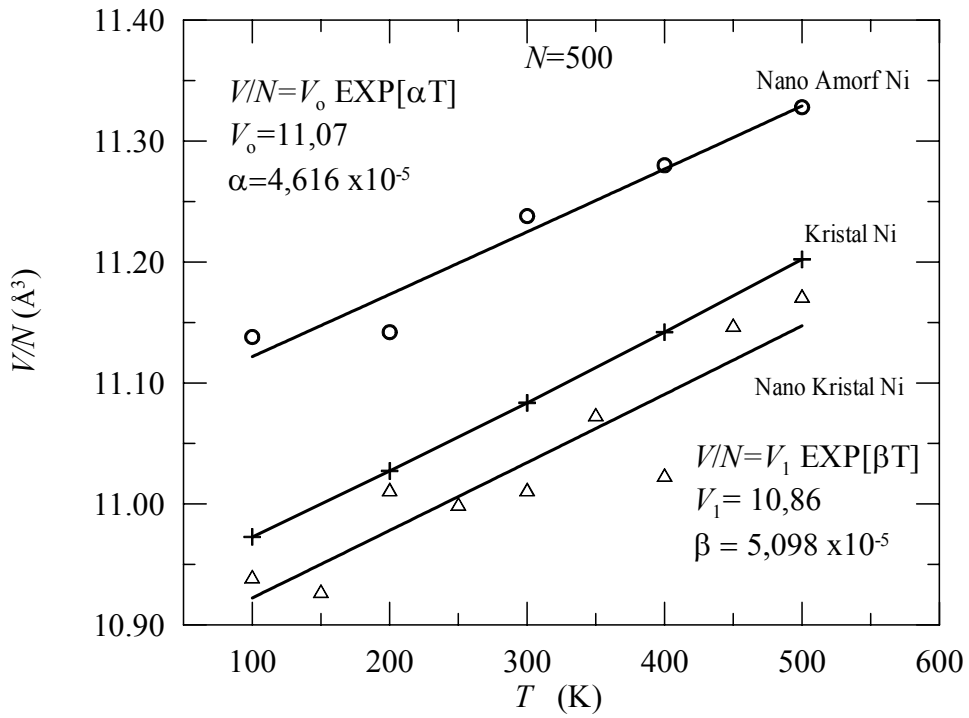


Şekil 6.18 500 atomlu nano yapıli amorf Ni için sayıca atomik yoğunluğun radyal profili.



Şekil 6.19 500 atomlu nano yapıli kristal ve nano yapıli amorf Ni için sayıca atomik yoğunluğun sıcaklığa bağlı değişimleri.

Şekil 6.20 de görülen grafikten, sınır şartları altında elde edilen 500 atomluk hacimli kristal Ni sisteminin hacminin nano yapıli kristal sistemden daha büyük olduğu, fakat, nano amorf sisteme göre daha düşük değęerler aldığı anlaşılmaktadır. Nano amorf yapısının hacminin diğer sistemlere göre daha büyük değęerler almasının nedeni olarak, amorf sistemin sıvı fazdan hızlı bir şekilde soğutulması sonucunda, atomların doldurma faktörünü büyütecek bir yapılanmaya zaman bulamadan katılaşması düşünölebilir. Bunun sonucunda, sistemde, kristal faza göre daha fazla boşluklar bulunacağı söylenebilir. Böylece, amorf sistemler genel olarak daha büyük hacimler işgal ederler. Nano kristal sisteminin hacminin hacimli kristal sistemine göre daha az olmasının nedeni olarak da, sonlu sistemlerde fiziksel değışkenler üzerinde önemli bir etkiye sahip olan yüzey etkileri düşünölmüştür. Bu durumda, doğru bir karşılaştırma ve açıklama yapabilmek için sistemlerin yüzey enerjilerinin de hesaplanması gerekmektedir. Ancak, bu tür hesaplamalar bu tez konusunun dışında bırakılmıştır.



Şekil 6.20 500 atomlu nano yapıli kristal, hacimli kristal ve nano yapıli amorf Ni için atomik hacmin sıcaklığa bağlı değışimleri.

7. SONUÇLAR

1. Genel olarak hacimli kristal sistemler için elde edilen durum denklemlerinin, bilinen teorik durum denklemleri ile uyumlu sonuçlar ürettiği tespit edilmiştir. Buna karşılık, amorf yapılı sistemin durum denkleminin değişimsel olarak kristal yapılı sistemlere benzediği ancak, hacim farkı nedeniyle durum denklemi değerlerinin %5 civarında büyük çıktığı bulunmuştur. Ayrıca, literatürde amorf yapılı nikelin deneysel parametreleri bulunamadığı için bilinen durum denklemlerinin amorf yapı hesaplamaları yapılamamıştır.
2. Nano yapılarda potansiyel enerji ve entalpi değişiminin $N^{-1/3}$ ile orantılı olduğu doğrulanmıştır.
3. Düşük sıcaklıklarda nano sistemler için kristal yapının daha uzun süreli korunduğu, ancak, sıcaklığın artmasıyla ya da uzun süre beklenmesiyle sistemin köşelerinden başlayan bozulma ile birlikte topaklaşma eğilimi içerisine girdiği belirlenmiştir.
4. Parrinello-Rahman MD yöntemi ile nano yapılarda basınç uygulamasının yapılamadığı ve sistem hacminin doğru hesaplanamadığı tespit edilmiştir.
5. Bu tez çalışmasında, farklı bir hacim hesaplama tekniği geliştirilerek topak sistemler için uygulamaları yapılmış ve geliştirilen yöntemin bilinen diğer yöntemlere göre daha uygun sonuçlar ürettiği tespit edilmiştir.
6. Nano kristal yapılarının hem hacimli kristal yapılara hem de amorf yapılara göre daha yoğun yapılandığı, böylece daha küçük hacimlere sahip olduğu bulunmuştur.
7. Moleküler Dinamik benzetimlerinin durum denklemlerinin belirlenmesinde bir alternatif yöntem olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Uldrich, J., Newberry, D., Eylül 2005, “Nano Teknoloji-Sıradaki Küçük Şey Aslında Çok Büyük”, Çeviri: Tolga Alıcı, Ledo Yayınları 5, 1. Baskı.
- [2] Gates, T.S., Odegard, G.M., Frankland, S.J.V., Clancy, T.C., 2005, Computational materials: Multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials, Composites Science and Technology, 65(15-16), 2416-2434
- [3] Liu, H. B., Perez, R., Canizal, G., Ascencio, J. A., 2002, Stability and phase transition of sodium nanoclusters, Surface Sci., 518, 14-20.
- [4] Ozgen, S., Duruk, E., 2004, Molecular dynamics simulation of solidification kinetics of aluminium using SuttonChen Version of EAM, Metter. Lett., 58, 1071-1075.
- [5] Kittel, C., 1986, Introductory to solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [6] Meyers, M.A., Mishra, A., Benson, D.J., 2006, Mechanical properties of nanocrystalline materials, Progress in Matter. Sci., 51, 427-556.
- [7] Stacey, F. D., 2000, The K-Primed approach to high-pressure equations of state, Geophysics. J. Int, 143, 621-628.
- [8] Shanker J., Kushuah S.S., Sharma M.P., 1999, On the universality of phenomenological isothermal equations of state for solids, Physica B, 271, 158-164.
- [9] Xie, J., Chen, S. P., 1999, Thermodynamic properties and lattice dynamics of silver at high pressure: a first-principles study, Philos. Mag. B, 79, No. 6, 911-919.
- [10] Sun, D. Y., and Gong, X.G., 2002, A new constant-pressure molecular dynamics method for finite systems, J. Phys. Condens Matter, 14, L487-L493.
- [11] Desré, P.J., Cini, E., Vinet, B., 2001, Homophase-fluctuation-mediated mechanism of nucleation in multicomponent Liquid Alloys and Glass-forming ability, J. of Non-Crystalline Solid, 288, 210-217.
- [12] Palumbo, M., Cacciamani, G., Bosco, E., and Baricco, M., 2001, Thermodynamics analysis of glass formation in Fe-B system, Calphad, 25, No.4, 625-637.
- [13] Haile, J. M., 1992, Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- [14] Golovnev, I.F., Golovneva, E.I., Fomin, V.M., 2006, The influence of a nanocrystal size on the results of molecular-dynamics modeling, Comp. Matter. Sci., 36, 176-179.
- [15] Landman, U., and Luedtke, W.D., 2004, Small is different: energetic, structural, thermal and mechanical properties of passivated nanocluster assemblies, Faraday Discuss, 125, 1-22.
- [16] Qi, Y., Çağın, T., Johnson, W.L., Goddard, W.A., 2001, Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime, J. of Chem. Phys., 115, 385-394.
- [17] Qi, W. H., 2006, Size shape and structure dependent cohesive energy and phase stability of metallic nanocrystals, Solid State Communications, 137, 536-539.
- [18] Jakson, I., Rigden, S. M., 1996, Analysis of P-V-T data: Constraints on the thermoelastic properties of high-pressure minerals, Phys. of the Earth and Planetary Int., 96, 85-12.
- [19] Cohen, R. E., and Gülseren, O., 2001, Thermal equation of state of tantalum, Phys. Rev. B, 63, Part. 22, 22401
- [20] Qi, W.H., Wang, M.P., Zhou, M., Shen, X.Q., Zhang, X.F., 2006, Modeling cohesive energy and melting temperature of nanocrystals, J. of Phys. and Chem. of solids, 67, 851-855.
- [21] Kim, H.K., Huh, S.H., Park, J.W., Jeong, J.W., Lee, G.H., 2002, The cluster size dependence of thermal stabilities of both molybdenum and tungsten nanoclusters, Chem. Phys. Lett., 354, 165-172.

- [22] Shoemaker, D.P., Shoemaker, C.B., 1988, Icosohedral Coordination in Metallic Crystals, Academic Press Inc., London
- [23] Kuiying, C., Xianwei, S., Xiumu, Z., and Yiyi, L., 1996, Rapid solidification of Cu-25 at%Ni alloy: molecular dynamics simulations using embedded atom method, *Matter. Sci. and Engine. A*, 214, 139-145.
- [24] Cong, H.R., Bian, X. F., Zhang, J. X., and Li, Hui, 2002, Structure properties of Cu-Ni alloys at the rapid cooling rate using embedded-atom method, *Matter. Sci. and Engine. A*, 326, 343-347.
- [25] Turton, R., 2005, *Katıların Fiziği, Çeviren; Prof.Dr.Kemal Çolaklıoğlu, Aktif Yayınevi, Erzurum*
- [26] L. Wang, X.B. Fang, H. Li, Structural characteristics of Ag₃Au alloy melt and crystal growth by molecular dynamics simulation, *Matter. Lett.*, 51 (2001) 7–13.
- [27] Qi, Y., Çağın, T., Kimura, Y., and Goddard, W.A., 1999, Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni, *Phys. Rev. B*, 59, No.5, 3527-3533.
- [28] Kuiying, C., Hongbo, L., Xiaoping, L., Qiyong, H., and Zhuangqi, H., 1995, Molecular dynamics simulation of local structure of aluminium and copper in supercooled liquid and solid state by using EAM, *J. Physics: Condens. Matter*, 7, 2379-2394.
- [29] Holloway, D.G., 1973, *The Physical Properties of Glass*, Whykeham Publication, London.
- [30] Holzapfel, W. B., *Equations of state and Thermo-Physical properties of solids under pressure*, Department of Physics University Paderborn, 33095, Paderborn, Germany. <http://blur.compbio.ucsf.edu/~jji/erice/holzapfel.doc>
- [31] Singh, V., Guantam, A. K., Singh, K.S., 2004, Analysis of a P-V-T relationship for MgO, *Physica B*, 352, 164-171.
- [32] Isaak, G. D., Anderson, O. L., 2003, Thermal expansivity of HCP iron at very high pressure and temperature, *Physica B*, 328, 345-354.
- [33] Sushil, K., Arunesh, K., Singh, P. K., Sharma, B. S., 2004, Analysis of finite-strain equation of state for solids under high pressures, *Physica B*, 352, 134-146.
- [34] Geol C365 Lecture3: Equations of state, <http://bowfell.geol.ucl.ac.uk/~idunka/C365/cd/C365/docs/lecture3.htm>
- [35] Stacey, F. D., 2001, Finite strain, thermodynamics and the earth's core, *Physics of the Earth and Planetary Int.*, 128, 179-193.
- [36] Cohen R. E., Gülseren O., and Hemley J. J., 2000, *American Mineralogist*, Vol. 85, 338–344
- [37] Singh, B. P., 2005, A comparison of equations of state including the generalized Rydberg EOS, *Physica B*, 369, 111-116.
- [38] Alder, B. J., and Wainwright, T. E., 1957, Phase transition for a hard sphere system, *J. Chem. Phys.*, Vol:27, 1208-1209
- [39] Verlet, L., 1967, Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.*, 159, 98.
- [40] Evans, D. J., and Morriss, G. P., 1984, *Non-Newtonian Molecular Dynamics*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam.
- [41] Parrinello, M., and Rahman, A., 1980, Crystal structure and pair potentials: a molecular-dynamics study, *Phys. Rev. Lett.*, 45, N:11, 1196–1199.
- [42] Parrinello, M., and Rahman, A., 1981, Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method, *J. Appl. Phys.*, 52, N.12, 7182–7190.
- [43] Daw, M.S., and Baskes, M.I., 1984, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Phys. Rev. B*, 29, No.12, 6443-6453.

- [44] Finnis, M.W., and Sinclair, J.E., 1984, A Simple empirical N-body potential for transition metals, *Philos. Mag. A*, 50, No.1, 45-55.
- [45] Voter, A. F., and Chen, S. P., 1987, 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, 175-180.
- [46] Johnson, R. A., 1988, Analytic nearest-neighbor model for fcc metals, *Phys. Rev. B*, 37, 3924.
- [47] Sutton, A.P., Chen, J., 1990, Long-range Finnis-Sinclair potentials, *Philos. Mag. Lett.*, 61, 139-146.
- [48] Cherne, F.J., and Deymier, P.A., 2001, Calculation of the transport properties of liquid aluminum with equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics, *Scripta Materialia*, 45, 985-991.
- [49] <http://xmd.sourceforge.net/eam.html>
- [50] Chen M., Yang C., and Guo Z. Y., 2001, Surface Tension of Ni-Cu Alloys: A Molecular Simulation Approach, *Int. J. of Thermophys.*, Vol. 22, No. 4
- [51] Özgen, S., 1997, Sayısal Hesaplama Yöntemlerinin Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Difüzyonsuz Faz Dönüşümlerine Uygulanması, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 117s.
- [52] Lu, J., and Szpunar, J. A., 1993, Molecular-Dynamics Simulation of Rapid Solidification of Aluminum, *Acta Metall. Matter*, 41, No.8, 2291-2295.
- [53] Boolchand, P., 2000, *Insulating and Semiconducting Glasses*, World Scientific.
- [54] Jiuxun, S., Quiang, W., Lingcang, C., Fuqian, J., 2006, Equation of state for solids with high accuracy and satisfying the limitation condition at high pressure, *Physica B* 371, 257-271.
- [55] Sun, D.Y., and Gong, X.G., 2002, A new constant-pressure molecular dynamics method for finite systems, *J. Phys: Condens. Matter.*, 14, L487-L493
- [56] Fang, K.C., and Weng, C.I., 2005, An investigation into the melting of silicon nanoclusters using molecular dynamics simulation, *Nanotechnology*, 16, 250-256.

ÖZGEÇMİŞ

Levent SONGUR

Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü
23119, ELAZIĞ
Tel: 0 (535) 6919714, 0 (505) 2972925
e-mail: lsongur@gmail.com

Kişisel Bilgiler :

Doğum Tarihi : 01.01.1981
Doğum Yeri : Adıyaman
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Bekar

Eğitim :

İlköğretim :

1987-1991 İncearaplar İlkokulu, Besni, Adıyaman

Ortaöğretim:

1991-1994 Kesmetepe Ortaokulu, Besni, Adıyaman

Lise :

1994-1997 Çakırhüyük Lisesi, Besni, Adıyaman

Lisans :

2001-2005 Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ

Yüksek Lisans :

2005-2007 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

Tez Konusu : Nano Yapılı Amorf Metallerin Durum Denklemlerinin
Moleküler Dinamik Yöntemi ile Belirlenmesi

Danışman : Doç. Dr. Soner ÖZGEN