T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL GÜMÜŞ NANOPARÇACIKLARININ BOYUTA BAĞLI ERGİMESİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON METODU İLE İNCELENMESİ

MERVE MENTEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Serap Şentürk DALGIÇ

EDİRNE-2009

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL GÜMÜŞ NANOPARÇACIKLARININ BOYUTA BAĞLI ERGİMESİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON METODU İLE İNCELENMESİ

MERVE MENTEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. SERAP ŞENTÜRK DALGIÇ

TEŞEKKÜR

Yükseklisans eğitimim boyunca her türlü çalışma ortamını sağlayan, danışmanlığımı üstlenen, çalışmamın her adımında yardımı esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Serap DALGIÇ'a

Çalışmamın her türlü aşamasında gece gündüz demeden yardımlarını esirgemeyen, en kötü zamanlarda bile yapıcı olmayı öğreten, verdikleri moral ve destek için Arş. Gör. Sedat ŞENGÜL' e, Arş. Gör. Ünal DÖMEKELİ' ye, Arş. Gör. Cem CANAN ve Arş.Gör Mutlu ÇOLAKOĞULLARI'na

Yükseklisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan her zamanda yanımda olmasını istediğim, çevirilerim için uykusuz geceler geçiren, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen İsa KASAPOĞLU'na

20 yıllık eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan, daha fazla okumam öğrenmem için beni destekleyen ve her şartta arkamda olan güzel canım Aileme

Teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada gümüş nanoparçacıkların boyuta bağlı ergimesi çok cisimli potansiyeller kullanılarak moleküler dinamik simülasyon metodu ile incelenmiştir.

Moleküler dinamik simülasyon hesaplamalarında doyama gömülü atom metodu, Mishin gömülü atom metodu kullanılarak elde edilen efektif potansiyeller ile uzun menzilli Finnis-Sinclair tipi Sutton-Chen ve Quantum Sutton-Chen çok cisimli potansiyeller kullanılmıştır.

Nanoparçacıkların ergimesini teorik olarak açıklayan termodinamik model; Sıvı damlası modeli, Bağ enerji modeli , Ortalama koordinasyon sayı modelleri ele alınmış , farklı sayıdaki gümüş nanoparçacıklarının ergime sıcaklıklarını bu 3 model ile hesaplanarak, aynı boyuttaki nanoparçacıklar için moleküler dinamik simülasyonu sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

SUMMARY

In this work, the size dependent melting of silver nanoparticles is investigated by the many-body potentials using of the molecular dynamics (MD) simulation method. In MD studies, the effective potentials, obtained from Doyama and Mishin's Embedded Atom Methods, and long-range Finnis-Sinclair type many-body potentials of Sutton-Chen and Quantum Sutton-Chen.

The thermodynamic model for the size dependent melting of nanoparticles, such as liquid drop model bond-energy model and average coordination model, have been studied, the melting temperature for different size of silver nanoparticles have calculeted using these models and compared with those obtained from MD results.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR……...i

ÖZET……ii

ABSRACT……...…iii

İÇİNDEKİLER……iv

TABLOLARIN LİSTESİ……...…….…vi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ……...……vii

1.GİRİŞ……...…….…..1

2. NANOPARÇACIKLAR…...……...……...……..……4

2.1. Nanoparçacıklarının erimesi: Termodinamik Model……....4

2.2. Ortalama koordinasyon sayı modeli……..…….8

2.3. Bağ enerji modeli……...……...…….……...13

2.4. Sıvı damlası modeli:……...……..14

3. ATOMLARARASI ETKİLEŞMELER...…….…...18

3.1. Gömülü Atom Metodu……18

3.1.1. Mishin Gömülü Atom Metodu……...……..20

3.1.2. Doyama Gömülü Atom Metodu……...……...22

3.2. Finnis-Sinclair Tipinde Uzun Menzilli Atomlararası Etkileşmeler……..……...25

3.2.1. Sutton-Chen Çok Cisimli Etkin Potansiyeli…….……...27

3.2.2. Kuantum Sutton-Chen Çok Cisimli Etkin Potansiyeli…….……...33

4. MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİŞİM METODU……...……35

4.1. MDB Metodunda Temel Kavramlar……...……36

4.2. MDB Metodunda Kullanılan Algoritmalar……..……...40
4.3. MD Simülasyonlarında Hesaplanan Temel Büyüklükler…….……...41
4.3.1. Çiftler Dağılım Fonksiyonu ve Yapı Faktörü……...……..41
4.3.2. Koordinasyon Sayısı……...……43
4.3.3. Öz-Difüzyon……..…….43

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA……..……...45
5.1. MD Simulasyon Hesaplamalarında Kullanılan Örgü Geometrileri……45
5.2. Mishin Gömülü Atom Metodu Potansiyeli……...……..47
5.3. Doyama Gömülü Atom Metodu Potansiyeli……...……56
5.4. Sutton-Chen Potansiyeli……...……...62
5.5. Kuantum Sutton-Chen Potansiyeli……..……69
5.6 Farklı sayıdaki Nanoparçacıklar İçin Ergime Sıcaklığı T_m 'nin Hesaplanması...74
KAYNAKLAR……75
ÖZGEÇMİŞ……78

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 5.1: Ag için kübik yapının a b ve c sabitleri ……...……..45

Tablo 5.2: Ag için örgü vektörleri ……...……45

Tablo 5.3: Birim hücredeki x,y,z koordinatları ..…….46

Tablo 5.4: Bu çalışmada kullanılan atom sayıları ve onlara karşılık gelen nanoparçacık çapları……..……..... 47

Tablo 5.5: Mishin Gömülü Atom Metodunun potansiyel parametreleri……..48

Tablo 5.6: Ag için Mishin Gömülü Atom Metodu potansiyel parametreleri ……..56

Tablo 5.7: Sutton-Chen parametreleri……...……...62

Tablo 5.8: Kuantum Sutton-Chen Parametreleri……...……...69

Tablo 5.9: 500Atom için bütün potansiyellere karşılık gelen difüzyon değerleri …….70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1: Nanoparçacıklar için 3 farklı erime hipotezi…….....5
Şekil 2.2: HMM, LNG veLSM bağlı olarak erime sıcaklığı karşılaştırılması…….6
Şekil 2.3: Farklı katıların bağlanma enerjisi ve ergime sıcaklığı arasındaki ilişki……..15
Şekil 2.4a: Yüzey gerilimi ve katı erime sıcaklığı arasındaki ilişki……16
Şekil 2.4b: Yüzey enerjisi ve katı erime sıcaklığı arasındaki ilişki ...…….16
Şekil 3.1: Atomlararası etkileşmelerin ve gömme enerjisinin şematik gösterimi…...…20
Şekil 5.1: MD hesaplamalarında atomların yerleşimi……...……...…46
Şekil 5.2: Ag için Mishin gömülü atom potansiyeli ……...47
Şekil 5.3: Mishin Potansiyeli kullanılarak 300K ‘de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……...……49
Şekil 5.4: Mishin Potansiyeli kullanılarak 600K ‘de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……...49
Şekil 5.5: Mishin Potansiyeli kullanılarak 900K ‘de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……...50
Şekil 5.6: Mishin Potansiyeli kullanılarak 1273K ‘de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……...50
Şekil 5.7: Mishin Potansiyeli kullanılarak 600K ‘de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü……51
Şekil 5.8: Mishin Potansiyeli kullanılarak 900K ‘de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü……51
Şekil 5.9: Mishin Potansiyeli kullanılarak 1273K ‘de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü……52
Şekil 5.10: Mishin Potansiyeli kullanılarak 1400K ‘de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü……52
Şekil 5.11: 1273K’de 500 atom için M-EAM ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu değerleri……..53
Şekil 5.12: 1273K’de 1372 atom için M-EAM ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu değerleri……..53

Şekil 5.13: 1273K'de 2048 atom için M-EAM ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu değerleri……..54
Şekil 5.14: 1273K'de 500 atom için M-EAM ile elde edilen S(q) yapı faktörü……54
Şekil 5.15: 1273K'de 1372 atom için M-EAM ile elde edilen S(q) yapı faktörü……...55
Şekil 5.16: 1273K'de 2048 atom için M-EAM ile elde edilen S(q) yapı faktörü……...55
Şekil 5.17: Ag için Doyama Gömülü Atom Potansiyeli ……....56
Şekil 5.18: Farklı boyuttaki nanoparçacık için Doyama Potansiyeli kullanılarak 600K'de elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……57
Şekil 5.19: Farklı boyuttaki nanoparçacık için Doyama Potansiyeli kullanılarak 900K'de elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……...……57
Şekil 5.20: Farklı boyuttaki nanoparçacık için Doyama Potansiyeli kullanılarak 1273K'de elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……..58
Şekil 5.21: Farklı boyuttaki nanoparçacık için Doyama Potansiyeli kullanılarak 1400K'de elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……...……...……58
Şekil 5.22: Doyama Potansiyeli kullanılarak 600K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü…….…….59
Şekil 5.23: Doyama Potansiyeli kullanılarak 900K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü…….…….59
Şekil 5.24: Doyama Potansiyeli kullanılarak 1273K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü…….…….60
Şekil 5.25: Doyama Potansiyeli kullanılarak 1400K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü…….…….60
Şekil 5.26: 1273K'de 500 atom için D-EAM ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu…….61
Şekil 5.27: 1273K'de 500 atom için D-EAM ile hesaplanan S(q) yapı faktörü……..61
Şekil 5.28: Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 600K 'de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……...…..62
Şekil 5.29: Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 900K 'de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……...…..63
Şekil 5.30: Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 1273K 'de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……...…..63

Şekil 5.31: Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 1400K ‘de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu……..…..64
Şekil 5.32: Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 600K‘de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü……...64
Şekil 5.33: Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 900K‘de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü……...65
Şekil 5.34: Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 1273K‘de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü……...65
Şekil 5.35: Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 1400K‘de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü……...66
Şekil 5.36: 1273K’de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu.…….…….…….66
Şekil 5.37: 1500K’de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu…….…….…..67
Şekil 5.38: 1273K’de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan S(q) yapı faktörü …..67
Şekil 5.39: 1300K’de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan S(q) yapı faktörü.....68
Şekil 5.40: 1400K’de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan S(q) yapı faktörü …..68
Şekil 5.41: 1500K’de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan S(q) yapı faktörü …..69
Şekil 5.42: Farklı boyuttaki nanoparçacıklar için QSC-MD enerji hesaplamalarında elde edilen enerji değerlerinin karşılaştırılması……..……70
Şekil 5.43: 500 atom için farklı potansiyeller ile elde edilen öz-difüzyon ...……..71
Şekil 5.44: 500 atom için 1273 K’de farklı atomlararası potansiyelleri için g(r) dağılım fonksiyonu ……72
Şekil 5.45: 500 atom için 1273 K’de farklı atomlararası potansiyelleri için S(q) yapı faktörü…….……72
Şekil 5.46: 1372 atom için 1273 K’de farklı atomlararası potansiyelleri için g(r) dağılım fonksiyonu ……73
Şekil 5.47: 1372 atom için 1273 K’de farklı atomlararası potansiyelleri için S(q) yapı faktörü……..……..73
Şekil 5.48: Farklı sayıdaki parçacıklar için hesaplanan T_m’in parçacığın çapının tersi ile değişimi…….……74

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nanoparçacıklar çoğunlukla çapı 100 nm den küçük parçacıklar olarak tanımlanırlar. Nano parçacıkların bazıları tabii olarak mevcuttur. Tabi olarak mevcut olan nanoparçacıklar fotokimyasal ve volkanik aktiviteler neticesinde bitki ve yosunlar tarafından üretilen parçacıklar örnek olarak verilebilir. Binlerce yıldır yanma ve pişirme sonucu oluşan parçacıklar ve parçaların egzoz atıkları da nanoparçacık içermektedir. Metal oksitler gibi bilinçli üretilen nanoparçacıklar tabi nanoparçacıklar ile karşılaştırıldığı zaman azınlıkta kalmaktadır.

Nanoparçacıklara gösterilen bunca ilginin sebebi, aynı malzemenin daha büyük boyutlu olanına göre kimyasal reaktiflikleri ve optik özellikleri gibi yeni keşfedilen özelliklerinin daha avantajlı olmasıdır. Mesela TiO_2 ve ZnO nanoboyutta olunca şeffaf hale gelmektedir, bu sebeple UV ısınları emebilir ve yansıtabilirler ve güneş panellerinde uygulama alanı bulurlar. Nanoparçacıkların bir dizi uygulama alanı mevcuttur: kısa vadede kozmetikte, tekstil ve boya endüstrisinde uzun vadede ise ilacın vücutta istenen hedefe varınca kapsülünden çıkarak direk hedefe uygulanması seklinde kullanım alanları vardır. Nanoparçacıklar yüzeylere uygulanmak sureti ile birim yüzey alanı genişler ve böylece yüzeyin reaktifliği artar.

Nanoparçacıkları inceleyelim

Dendirimerler, nano ölçekte kendinden oluşum hiyerarşisi işlemi ile oluşturulan küresel polimer moleküllerdir. Bir çok çeşidi vardır: en küçükleri birkaç nm boyutundaki olanlardır. Dendirimerler kaplamalar ve mürekkep gibi ticari uygulamalarda hali hazırda kullanılmaktadır fakat başkaca uygulamalarda kullanılmalarında cazip başkaca özellikleri vardır. Mesela dendirimerler nano boyutta molekül taşıyıcı olarak davranabilirler bu özellikleri ile ilaç enjektesinde çok etkili olabilirler. Metal iyonlarını tutmaları sebebi ile çevre temizliğinde kullanabiliriz.

Yarı iletken nanoparçacıklar (kuantum spotları) 1970 li yıllarda düşünüldü ancak geliştirilmeleri 1980'lerde mümkün oldu. Yarı iletken parçacıklar yeterince küçük

üretilebilirse, içerisinde elektron ve boşlukların bulunduğu parçacıklarda enerjiyi sınırlandıran kuantum etkisi ön plana çıkacaktır. Enerji dalga boyu yada renk ile alakalı olduğu için parçacığın optik özellikleri boyuta bağlı olarak ayarlanabilir. Bu durumda parçacıkların boyutları kontrol edilmek sureti ile ışığın belli ölçüdeki dalga boylarını yayabilirler yada emebilirler. Son zamanlarda kuantum spotları, kompozit malzemelerde, güneş pillerinde ve fluorescent biyolojik tabakalarda kullanılmaktadır. Kimya alanındaki son gelişmeler tek katmanlı-koruyucu, yüksek kalitede kristalin kuantum spotlarının 2 nm kadar küçük boyutlarda üretimini mümkün kılmıştır.

Nano parçacık ve nano tüplerin önemli kullanım alanlarından biri her bir bileşenin en iyi özelliğini sergilemesi için tasarlanan ayrı ayrı malzemelerin birleştirildiği kompozit malzemelerdir. Çok fonksiyonluluk mekanik özellik açısından verimli olmayabilir optik, elektrik ve manyetik özellikler açısından fevkalade sonuçlar verebilir. Halen karbon fiber ve çok duvarlı karbon nano tüp yığınları hareketli paketleme uygulamaları gibi uygulamalar ile iletkenliği artırmak veya kontrol etmek için polimerlerde kullanılmaktadır. Karbon nano tüplerin tek tek kompozitlerde kullanımı uzun vadede düşünülen bir uygulamadır. Nano kompozitlerin parçacık şekillerinden bir tanesi matrix malzemede dolgu görevi görür. Mesela siyah karbon araba lastiklerinde dolgu maddesi olarak kullanılır. Fakat, siyah karbon parçacıklarının boyutu 10 nm den 100'lerce nm ye kadar değişebilir. Dolayısı ile dolgu maddesi olarak kullanılan siyah karbonların tamamı nano parçacık değildir.

Atomlararası potansiyelleri tanımlama da iki temel çok-cisim potansiyel türü vardır. Bunlardan biri Daw-Baskes (Daw ve Baskes 1983, 1984) "gömülü atom metodu" (GAM) potansiyeli diğeri ise Finnis-Sinclair (FS) (Finnis ve Sinclair 1984) potansiyelleridir. Bu modellerin her ikisi de örgü parametresi, kohesiv ve boşluk oluşum enerjileri ve elastik sabitlere fit edilmiştir. Gömülü Atom Metodu (GAM) Daw ve Baskes tarafından ileri sürüldüğünden beri malzeme bilimi ve katıhal fiziği alanında bilim adamlarının ilgisini çekmiştir. Yüzey merkezli kübik (fcc) metallerin pek çoğu ve cisim merkezli kübik (bcc) metallerin birkaçı için Gömülü atom metodu uygulamaları vardır. Daw ve Baskes (DB) tarafından öne sürülen orijinal GAM metalik sistemlerin simülasyonlarında daha çok katı fazındaki yapısal, yüzey ve esneklik özelliklerinin hesaplamalarında kullanılmıştır. Johnson (Johnson 1988) dinamik benzetişim temelli GAM modelini bcc, fcc ve hcp metalleri ve alaşımlarına uygulamak üzere

geliştirmişlerdir. Zhang vd. (1993), Johnson' ın öne sürmüş olduğu modeli geliştirerek analitik forma kavuşturmuşlardır (AGAM). Hu vd. (2000,2001,2003) ise GAM 'dan hesaplanan ile atom sisteminin gerçek toplam enerjisi arasındaki farkı ifade etmek için GAM 'ın toplam enerji ifadesine düzeltme terimi ekleyerek modifiye etmişlerdir. Modifiye analitik GAM, Daw – Baskes tarafından öne sürülen Gömülü Atom Metoduna dayalı fakat toplam enerji ifadesinde bir düzeltme terimi içeren bir modeldir.

Bu çalışmanın amacı çok cisimli potansiyelleri kullanarak farklı sayıdaki gümüş parçacıkları için boyuta bağlı ergimelerinin incelenmesidir. Ayrıca bu çalışmada teorik olarak 3 farklı termodinamik yöntem ile hesaplanan ergime sıcaklıkları aynı sayıdaki parçacıklar için MD yöntemi ile hesaplamalar ile karşılaştırılmış ve gümüş için en iyi çalışan potansiyelin Quantum Sutton-Chen olduğu gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 2

NANOPARÇACIKLAR

Nanoparçacıklar çoğunlukla çapı 100 nm'den küçük parçacıklar olarak tanımlanırlar. Nanoparçacıklar 100 nm'den daha küçük çaplı ve boyuta bağlı olarak büyük ölçekli parçacıklara nazaran daha gelişkin özellikler içeren malzemelerdir.

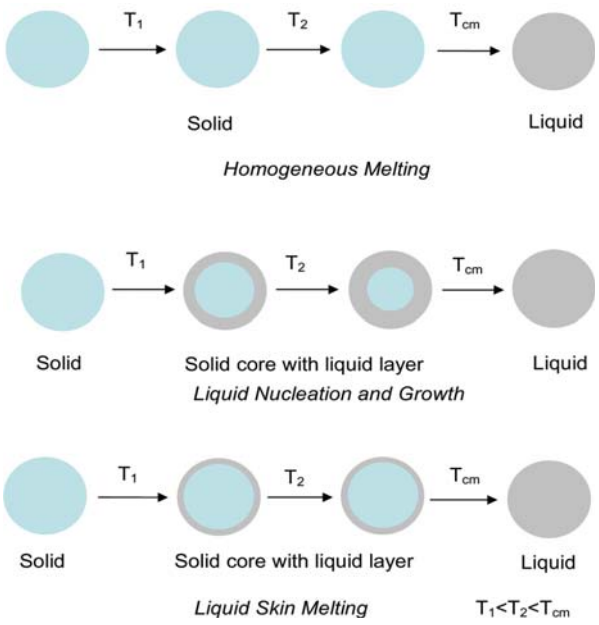
Bu bölümde nanoparçacık modellerini inceleyeceğiz.

2.1. Nanoparçacıkların erimesi: Termodinamik Modeli

1909'da ilk yayınlanan termodinamik modeli, yaygın olarak, nanocisimlerin büyüklüğüne bağlı erimelerini anlamak için kullanılıyordu. Pawlow, daha sonra, nanoteller, prizma şekilli nanocisimler,…vs gibi farklı nano yapılarda değiştirilerek uygulanan termodinamik modelini esas alarak, küçük cisimlerin büyüklüğe bağlı erime sıcaklıklarını bir ifade ile açıklamıştır. Bu model aynı zamanda desteklenmiş nanocisimlerin erimesini ve gömülmüş nanocisimlerin süper-ısınmasını anlayabilmek için modifiye edilmiştir(Nanda 2009).

Termodinamik model ve farklı hipotezler

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi farklı erime yöntemleri vardır. Bir yöntemde, homojen erime hipotezi ile(HMH) uyan, tüm katının tüm erimiş parçacıklarla dengede olduğu [P Pawlow 1909, Ph Buffat and J-P Borel 1976] bir durum vardır. Bu durumda hiçbir yüzey erimesi yoktur ve nanoparçacıkların erime sıcaklığı T_{cm} şu şekilde ifade edilebilir [Ph Buffat and J-P Borel 1976].



Şekil 2.1 Nanoparçacıklar için 3 farklı erime hipotezi

$$\frac{T_{cm}}{T_{CM}} = 1 - \frac{4V}{\Delta H_f D}\left[\gamma_{sv} - \gamma_{lv}\left(\frac{\rho_s}{\rho_1}\right)^{2/3}\right] = 1 - \frac{\beta_{HMH}}{D} \tag{2.1}$$

Burada γ'lardan γ_{sv} katı-buharın yüzey enerjisi ve γ_{lv} maddenin sıvı-buhar interfazıdır, ΔHf füzyonun gizli bulk sıcaklığıdır. D nanocisimlerin çapı, ρ_s ve ρ_l katı ve sıvının yoğunlukları ve Tcm yığın erime sıcaklığıdır.

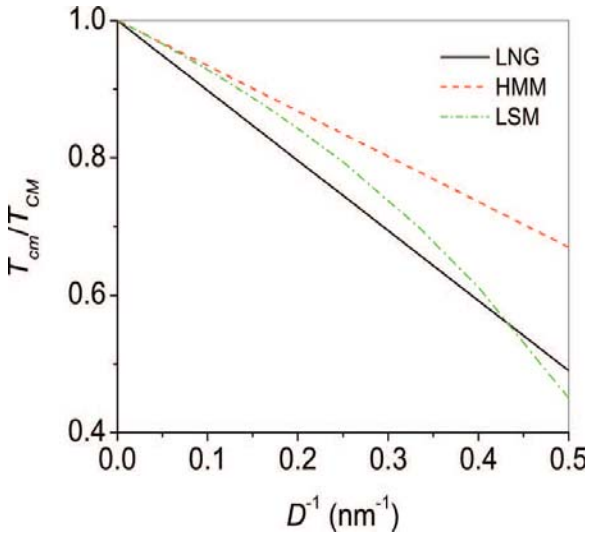
Bazı durumlarda [C R M Wronski 1967, K J Hanszen 1960] sıvı yüzey erimesi (LSM) ile uyuşan bir diğer yöntem daha yaygındır. LSM, parçacık erime sıcaklığında tamamen sıvıya dönüşene kadar değişmeden kalan, düşük sıcaklıkta, katı çekirdeğin üzerini kaplayan sıvı tabakanın formasyonunu göz önünde tutar. T_{cm} 'nin ifadesi şu şekildedir.

$$\frac{T_{cm}}{T_{CM}} = 1 - \frac{4V}{\Delta H_f (D - 2\delta)} = 1 - \frac{\beta_{LSM}}{D - 2\delta} \tag{2.2}$$

Denklem (2.3)'de parçacığın büyüklüğü ile ters orantılı olarak daha hızlı bir varyasyon gösterdiği ve erime sıcaklığının çizgisel olmadığı not edilmelidir.

Sıvı nükleasyon ve büyüme (LNG) ile uyuşan bir başka yöntemde, [V P Skripov, V P Koverda and V N Skokov 1981, P R Couchman and W A Jesser 1977 2007, S C Hendy, R R Van°eet and J M Mochel 1995] bir sıvı tabaka sıcaklık ile nucleat olur ve büyür. Bu yüzey erimesi ile örtüşür ve erime sıcaklığı şu şekilde gösterilebilir;

$$\frac{T_{cm}}{T_{CM}} = 1 - \frac{6V}{\Delta H_f D}\left[\gamma_{sv} - \gamma_{lv}\left(\frac{\rho_s}{\rho_1}\right)^{1/2}\right] = 1 - \frac{\beta_{LNG}}{D} \tag{2.3}$$



Şekil 2.2 HMM, LNG veLSM bağlı olarak erime sıcaklığı karşılaştırılması

Denklem (2.1) ve (2.2)'de HMM ve LNG nin ikiside büyüklük ile ters orantılı, çizgisel bir erime sıcaklığı varyasyonu tahmin eder. Denklem (2.1) ve (2.2)'nin farkı bir pre-factor dür. Pek çok araştırmacıda denklem (2.2)'yi doğrulamıştır ve γ_{sv}'nin deneysel bilgi ile uyuşması için ayarlandığı deneysel bilgilerin çoğu denklem (2.2) ile analiz edilmiştir.(2.1) ve (2.3) denklemlerin katsayıları, $\gamma_{sl} \sim (\gamma_{sv} - \gamma_{lv})$ ile ilişkilidir. (2.1) ve (2.3) denklemlerine dayanarak, nanoparçacıkların erime ısıları şu şekilde gösterilebilir;

$$1 - \frac{T_{cm}}{T_{CM}} = \frac{z\beta}{D - 2\delta} \tag{2.4}$$

Burada z=3 HMM ve LSM için, LNG için δ değeri LSM için pozitif diğer ergime tipleri için 0 (sıfır) olur. Ayrıca β

$$\beta = \frac{2V}{\Delta H_f}\left(\gamma_{sv} - \gamma_{lv}\right) \tag{2.5}$$

Denklem (2.1) ve (2.4)'te erime sıcaklığının farklı eritme yöntemlerinde farklı olduğu not edilmelidir. Sadece farklı maddelerde değil, aynı maddenin farklı fasetleride farklı erime yöntemleri sergiler. Sonuç olarak, farklı araştırmacıların aynı maddenin erime sıcaklığı hakkındaki raporları karşılaştırıldığında, farklı erime sıcaklıkları beklenir.

Farklılık, farklı yüzey erimesinden kaynaklanmaktadır. Araştırma sonuçları [T P Martin, U Naher, H Schaber and U Zimmermann 1994 ,J H Evans and D J Mazey 1985] yüzey erimesini tüm erimeden önce açığa çıkarır ve yüzey erime sıcaklığı büyüklük ile azalır. Yüzey erimesi için hareket ettirici gücün, toplam yüzey enerjisinde bir düşüş olduğu düşünülmektedir Δγ [K F Peters, Y-W Chung and J B Cohen 1997, B Pluis, D Frenkel and J F Van der Veen 1990]:

$$\Delta\gamma^{\{hkl\}} = \gamma_{sv}^{\{hkl\}} - \gamma_{sl}^{\{hkl\}} - \gamma_{lv} \tag{2.6}$$

Burada γ'lar maddenin katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar ara fazlarının yüzey enerjilerini ve dışa yazılmış hkl kristal yüzleri temsil eder. Çoğu kübik metaller için, yüzey erimesi için ortalama hareket ettirici güç sıfıra yakındır, i.e. Δγ~0, ve yüzey şartlarındaki ince değişimler, Δγ>0'da olduğu gibi, yüzey erimesinde önemli etkilere sebep olabilirler. γsv ve γsl'nin yönelmeye bağımlılığı yüzey erimesinin güçlü bir yönelmeye bağımlılığına yol açar.

2.2. Ortalama Koordinasyon Sayı Modeli

Bir nanoparçacığın Ortalama Koordinasyon Sayısı

Bir örgüdeki atomların koordinasyon sayısı Z_{Lp} parametresiyle tanımlanmaktadır. Z_{Sp} ise bir parçacığın yüzey kristalimsi düzlemlerini göstermektedir. Yani, Z_{Sp} yüzey atomu başına yüzey bağlarının sayısıdır. Bir nanoparçacığın ortalama koordinasyon sayısı $(\overline{Z}_p)$, nanoparçacığı oluşturan atomların örgü ve yüzey koordinasyon sayılarının ortalaması olarak;

$$\overline{Z}_p = \left(\sum_{k=1}^{n_i} Z_{L_{p,k}} + \sum_{j=1}^{n_{si}} Z_{S_{p,j}} \right) \Big/ n_t \tag{2.7}$$

tanımlanır. Burada n_s, n_i ve n_t sırasıyla yüzey atomlarının sayısı, iç bölgedeki atomların sayısı ve nanoparçacıktaki toplam atom sayısıdır. $Z_{L_{p,k}}$ ve $Z_{S_{p,j}}$ sırasıyla sırasıyla örgü ve yüzey koordinasyon sayılarıdır. Belirli bir parçacık boyutu için $Z_{L_{p,k}}$ iç bölgedeki tüm atomlar için eşit ($Z_{L_{p,k}} = Z_{L_p}$) ve $Z_{S_{p,j}}$' de yüzeydeki tüm atomlar için eşit ($Z_{S_{p,j}} = Z_{S_p}$) olacağı varsayılmaktadır. n_t ise n_i ile n_s' nin toplamıdır ($n_t = n_i + n_s$). Böylece ortalama koordinasyon sayısı

$$\overline{Z}_p = \frac{n_i Z_{L_p} + n_s Z_{S_p}}{n_i + n_s} \tag{2.8}$$

olur. Z_{L_p} ve Z_{S_p} nanoparçacığın boyutu ile değişebileceğine dikkat etmeliyiz. İç bölgede ve yüzeydeki atomların toplam atom sayısına oranı sırasıyla f_i ve f_s olarak tanımlanır. $f_s=n_s/(n_i+n_s)$, $(f_i+f_s=1)$' dir. Böylece denklem (2.8)' yi yeniden yazacak olursak;

$$\overline{Z}_p = f_i Z_{L_p} + f_s Z_{S_p} \tag{2.9}$$

formuna dönüşür. Yüzeydeki atomların koordinasyon sayısının yüzeydeki atomların koordinasyon sayısına oranını *q* parametresiyle tanımlanırsa;

$$\overline{Z}_p = Z_{L_p}\left(1-(1-q)f_s\right) \tag{2.10}$$

ifadesiyle verilir. $\overline{Z}_p$ nin elde edilebilmesi için, nanoparçacığın yüzey atomlarının sayısı ve toplam atom sayısı hesaplanmalıdır. Daha sonrada nanoparçacık için f_s değeri hesaplanır. Yüzey atomlarının ve toplam atomların sayısı daha önceki çalışmalarda olduğu gibi hesaplanmaktadır [M. Attarian Shandiz, A. Safaei, S. Sanjabi, Z.H. Barber 2007]. Böylece f_s,

$$f_s = \frac{4P_s r}{P_L R + 2P_S r} \tag{2.11}$$

ifadesine eşit olur. Burada P_S yüzey kristalimsi düzlemlerin paketleme faktörü olup, atomlar tarafından işgal edilen düzlem alanının düzlemin toplam alanına oranı olarak tanımlanır. P_L ise örgü paketleme faktörü olup, atomlar tarafından işgal edilen birim hücre hacminin toplam birim hücre hacmine oranı olarak tanımlanır. R nanoparçacığın ortalama yarıçapı, r ise atomun yarıçapı olup atomik hacimden belirlenir ($4\pi r^3/3$).

Tüm atomları yüzey üzerine yerleşmiş olan nanoparçacıklar için kritik bir boyut (D_o) tanımlanabilir. Bu durumda n_i=0 (f_i=0), veya f_s=1' e eşit olur (n_s=n_t). Denklem (2.11)' den $D_o=4rP_S/P_L$ olur. Denklem (2.11)' i D_o terimli olarak yeniden yazarsak;

$$f_s = \frac{2D_o}{D + D_o} \qquad (D, \text{ nanoparçacığın çapı}=2R). \tag{2.12}$$

Denklem (2.12) nanoparçacığın kritik boyutunun bir fonksiyonu olarak f_s' yi göstermektedir. Bu ifade Denklem (2.10)' de yerine yazılırsa,

$$\overline{Z}_p = Z_{L_P}\left(1-2(1-q)\frac{D_o}{D+D_o}\right). \tag{2.13}$$

ifadesi elde edilir. Böylece $\overline{Z}_p$ nanoparçacık boyutunun bir fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. Burada Z_{Lp} nanoparçacığın örgü koordinasyon sayısı olduğuna ve parçacığın boyutuna bağlı olabileceğine dikkat edilmelidir. Denklem (2.13) parçacık boyutunun bir fonksiyonu olarak parçacığın ortalama koordinasyon sayısının değişimini gösterir. Hacimsel (bulk) olarak büyük parçacıklar için ($D \to \infty$), $\lim_{D\to\infty} \overline{Z}_P$ hacim (bulk) materyalin ortalama koordinasyon sayısıdır. Bu değer $\overline{Z}_b$ olarak da tanımlanır ($\overline{Z}_b = \lim_{D\to\infty} \overline{Z}_P$). Denklem (2.13)' den $\overline{Z}_b = \lim_{D\to\infty} Z_{L_P}$ olur (çünkü denklemdeki ikinci terim sıfır olur). Böylece, $\lim_{D\to\infty} Z_{L_P}$ hacim (bulk) materyaldeki atomların örgü koordinasyon sayısı olur. Bu durumda hacim (bulk) ortalama koordinasyon sayısı ($\overline{Z}_b$) hacim (bulk örgü koordinasyon sayısına eşit olur ($\overline{Z}_b = Z_{L_b}, Z_{Lb} = \lim_{D\to\infty} Z_{LP}$). Örneğin, yüzey merkezli kübik örgü için (fcc) $\lim_{D\to\infty} Z_{LP} = 12$ ve böylece $\overline{Z}_b = Z_{L_b} = 12$ olur.

Nanoparçacığın Bağlanma ve Ergime Sıcaklığı

Bir nanoparçacığın bağlanma enerjisini hesaplamak için toplam bağ sayısı n_B' nin hesaplanması gerekir. Toplam bağ sayısı;

$$n_B = \frac{1}{2}\left(\sum_{k=1}^{n_i} Z_{L_{p,k}} + \sum_{j=1}^{n_{si}} Z_{S_{p,j}}\right) \tag{2.14}$$

ifadesiyle verilir. Denklem (2.13)' de, iç bölgede ve yüzeydeki her bir bağ iki atomu birleştirdiğinden dolayı (1/2) çarpanı kullanılır. Yüzey atomları ve onlara en yakın iç bölge atomları arasındaki bağlar iki kez hesaba katılmamış olur. Denklem (2.7) ve (2.10) kullanılarak Denklem (2.13) yeniden yazılırsa;

$$n_B = \frac{\overline{Z}_P n_t}{2} = \frac{Z_{L_P}\left(n_i + q n_s\right)}{2} \tag{2.15}$$

ifadesi elde edilir. Nanoparçacığın bağlanma (cohesive) enejisi E_p nanoparçacıktan atomları ayırmak için gerekli enerjidir. Örgü ve yüzeydeki koordinasyon sayıları göz önüne alınırsa bağlanma (cohesive) enerjisi;

$$E_p = \frac{1}{2}\left(\sum_{k=1}^{n_i} \varepsilon_{L,k} Z_{L_{p,k}} + \sum_{j=1}^{n_{si}} \varepsilon_{S,j} Z_{S_{p,j}} \right) \tag{2.16}$$

formuyla verilir. Burada $\varepsilon_{L,k}$ ve $\varepsilon_{S,j}$ sırasıyla örgü ve yüzeydeki her bir bağın enerjisidir. Parçacıktaki tüm atomların bağ geriliminin aynı olduğu varsayılmaktadır. Yani, $\varepsilon_{L,k} = \varepsilon_{S,j} = \varepsilon$ ' dir. Böylece Denklem (2.16) yeniden yazılırsa;

$$E_p = \frac{1}{2}\varepsilon\left(\sum_{k=1}^{n_i} Z_{L_{p,k}} + \sum_{j=1}^{n_{si}} Z_{S_{p,j}} \right). \tag{2.17}$$

Metaller çiftler potansiyelleriyle tam olarak tanımlanamadıklarından dolayı, bu varsayım Lennord – Jones veya Morse gibi çiftler potansiyeller için uygundur. Ayrıca bu varsayım, metalik elementlerin atomlarının düşük koordinasyonu ile ilgili olan bağların güçlü olduğunu gösterir. Sonuç olarak, parçacığın tüm atomlarının aynı gerilime sahip olduğu varsayımı bu modelde bazı sapmalara yol açabilir. Denklem (2.14)-(2.16) kullanılarak:

$$E_p = \varepsilon n_B = \frac{\varepsilon n_t \overline{Z}_P}{2} \tag{2.18}$$

nanoparçacığın bağlanma (cohesive) enerjisi formunda yazılabilir. Hacim (bulk) materyalin bağlanma enerjisi (E_b): $E_b = \lim_{D\to\infty} E_p = (\varepsilon n_t / 2) \lim_{D\to\infty} \overline{Z}_p$ ve $\overline{Z}_b = \lim_{D\to\infty} \overline{Z}_p$ olduğundan dolayı

$$E_b = \frac{\varepsilon n_t \overline{Z}_b}{2} \tag{2.19}$$

olur. Böylece (2.18) ve (2.19)' den nanoparçacığın bağlanma enerjisinin hacim (bulk) bağlanma (cohesive) enerjisine oranı;

$$\frac{E_p}{E_b} = \frac{\overline{Z}_P}{\overline{Z}_b} \tag{2.20}$$

olarak elde edilir. Bu nanoparçacığın bağlanma (cohesive) enerjisinin ortalama koordinasyon sayısı ile lineer değişimini gösterir. Nanoparçacığın boyutu artarken $\overline{Z}_p$ hacim (bulk) koordinasyon sayısı ($\overline{Z}_b$) olmaya yönelir. Bu nedenden dolayı E_p/E_b=1 olur.

Bir katının ergime sıcaklığı bağlanma (cohesive) enerjisiyle orantılıdır. Böylece Denklem (2.20) göz önüne alındığında,

$$\frac{T_{mp}}{T_{mb}} = \frac{\overline{Z}_P}{\overline{Z}_b} \tag{2.21}$$

ergime sıcaklığı için bu ifade kullanılabilir. Denklem (2.13) göz önüne alınırsa;

$$\frac{E_p}{E_b} = \frac{T_{mp}}{T_{mb}} = \frac{Z_{L_P}}{Z_{L_b}}\left(1 - 2(1-q)\frac{D_o}{D + D_o}\right) \tag{2.22}$$

ifadesi elde edilir. Denklem (2.22) nanoparçacığın boyutu ile bağlanma (cohesive) enerjisi ve ergime sıcaklığı arasındaki genel bir bağıntıyı gösterir. Kritik çap terimi D_o örgü ve yüzey paketleme faktörüne bağlıdır. $\overline{Z}_b$ hacim (bulk) ortalama koordinasyon sayısı olup, hacim (bulk) örgü koordinasyon sayısına (Z_{Lb}) eşittir. Z_{L_P} ise nanoparçacığın örgü koordinasyon sayısıdır. (2.22) denkleminde D_0 kritik çap değeri olup FCC sistem için $D_0 = (4P_s/P_L).r = 4\sqrt{3}/2r$ dir. q değeri T_{mp}/T_{mb} oranının deneysel sonuçlara yaklaştığı değeri olarak q=1/2, 1/4 , . . seçilir.

2.3. Bağ Enerji Modeli

Bir nanokristal bir ortamda gömülü olsun ve nanokristal ile ortam arasındaki arayüzeylerin yapışık olduğunu farz edelim. Burada nanokristal bir nanoparçacık, nanotel ve nanofilm olabilir. Nanokristaldeki toplam atom sayısı arayüzey ve iç bölgedeki atomların toplamıdır. Arayüzeydeki atomlar nanokristalin ilk tabakası olarak ifade edilir. Toplam atom sayısı ve arayüzeydeki atom sayısı sırasıyla n ve N' dir. İç bölgedeki atom sayısı da n-N olarak tanımlanır. Serbest durumdaki bir nanoparçacık için arayüzey atomları yüzey atomları olarak alınır. Nanokristalin bağlanma (cohesive) enerjisi (E_n) bütün atomların bağ enerjilerinin toplamı olarak ifade edilebilir;

$$E_n = E_N + E_{n-N} \tag{2.23}$$

burada E_N arayüzeydeki atomların toplam bağ enerjisi, $E_{n\text{-}N}$ ise iç bölgedeki atomların toplam bağ enerjisidir.

Nanokristallerin örgü bozukluğu yeterince küçük olduğundan nanokristalin örgüsünü hacim (bulk) metaryeldekinin aynısı olarak kabul edilir. Sadelik için yalnızca en yakın komşular arasındaki etkileşmeler göz önüne alınmaktadır. Nanokristalin iç bölgesindeki her bir atomun bağ enerjisini E_o olarak tanımlanırsa eğer, iç bölgedeki toplam bağlanma (cohesive) enerjisi;

$$E_{n-N} = (n-N)E_o \tag{2.24}$$

ifadesiyle hesaplanır.

Bağlanma enerjisi ve ergime sıcaklığı bağlanma gücünü tanımlamak için kullanılan iki parametredir. Bu durum bağlanma enerjisinin malzemelerin ergime sıcaklığına göre pozitif oranı olarak rapor edilmektedir. Böylece nanokristalin ergime sıcaklığı (T_m)'nin ifadesi;

$$T_m = T_{mb}\left\{1-\frac{1}{2}s(1+k)\left[1-\frac{1}{2}pq(1+c)\right]\right\} \tag{2.25}$$

ile verilmektedir. Burada T_{mb} hacim (bulk) metaryelin ergime sıcaklığıdır. Bu modelde nanokristalin nanoparçacık, nanotel ve nanofilm olabileceği söylenmişti. Bu boyutsal farklılıklar *s* parametresi ile yaklaşık olarak tanımlanabilmektedir. Bu parametre aşağıda gösterilen yöntem izlenilerek belirlenebilir.

Küresel nanoparçacıklar için hacim $4\pi R^3/3$ alınır. Burada R küresel nanoparçacığın yarıçapıdır. Atomik hacmi $4\pi r^3/3$ olarak alınırsa eğer toplam atom sayısı,

$$n = \frac{4\pi R^3/3}{4\pi r^3/3} = \frac{R^3}{r^3} \tag{2.26}$$

hacim oranı olarak yazılabilir. Nanoparçacığın arayüz alanı $4\pi R^2$' dir. Arayüzeydeki bir tane atomun arayüzey alanına olan katkısı da πr^2' dir. Böylece, arayüzey atomlarının sayısı $N=4\pi R^2/\pi r^2 = 4R^2/r^2$ olur. Buradan da $s=N/n=4r/R$ olur.

Denklem (2.25)'de s, k, p,q ve c olmak üzere beş tane parametre verilmektedir. C parametresi ortamın bağlanma enerjisinin (E_M) nanoparçacığın hacim (bulk) durumundaki materyalin bağlanma enerjisine (E_o) oranıdır. Bu parametre spesifik malzemeler için sabittir. k parametresi yüzey gevşemesinin bir ölçüsüdür. k=0 ise yüzey gevşemesinin olmadığını gösterir. k=1 olduğunda en büyük yüzey gevşemesi söz konusudur. Nanokristalin ortalama gevşemesi için k=1/2 alınabilir. s=4d/D, q=0, p=0 küresel ve serbest yüzeye bağlı olmayan parçacıklar için seçilir.

Aynı model S.S.Dalgıç tarafından (S.S.Dalgıç 2009) Se nanoparçacıklarına uygulanmıştır.

2.4. Sıvı Damlası Modeli:

Sıvı damlası modeli düşük boyutlu sistemlerin büyüklüğe bağlı erimelerine açıklama getirir. Bu modelde iki kavram üzerinde durulur Nanda vd. tarafından sunulmuştur (Nanda,)

1.Alt tabaka yüzeylere depolanmış kümelere sıcaklığın etkisi

2.Ortam içine gömülmüş nanoparçacıkların yüksek ısı ile ısıtılması ve nanoparçacıkların büyüklüğüne bağlı erimelerin açıklanması.

Erime sıcaklığı metal ile nanoparçacıklar arasındaki arayüzeye bağlıdır.

Sıvı damlası modeline göre bağlanma enerjisi

Sıvı damlası modeline göre N atomlu bir nanoparçacığın toplam bağlanma enerjisi E_b, hacim enerjisi $a_v N$'den yüzey enerjisinin çıkarılmasına eşittir. Her atom için bağlanma enerjisi $E_b / N = a_{v,d}$ 'dir

$$a_{v,d} = a_v - \frac{4\pi r_a^2 \gamma}{N^{1/3}} = a_v - a_s N^{-1/3} \tag{2.27}$$

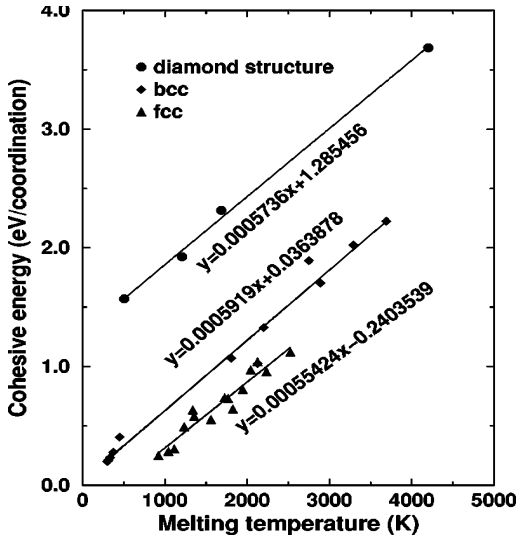
Aynı zamanda bağlanma enerjisinin her bir nükleondan sıvı damlası modelin elde edilir. $N = d^3/(2r_a)^3$ her bir atom için bağlanma enerjisi

$$a_{v,d} = a_v - \frac{6v_0\gamma}{d} \tag{2.28}$$

Bağlanma enerjisi ve erime sıcaklığı arasındaki ilişki

Bağlanma enerjisi ve yüzey enerjisi arasında genel bir ilişki vardır.

$$T_m = n a_v f^2 / 3k_B Z \tag{2.29}$$



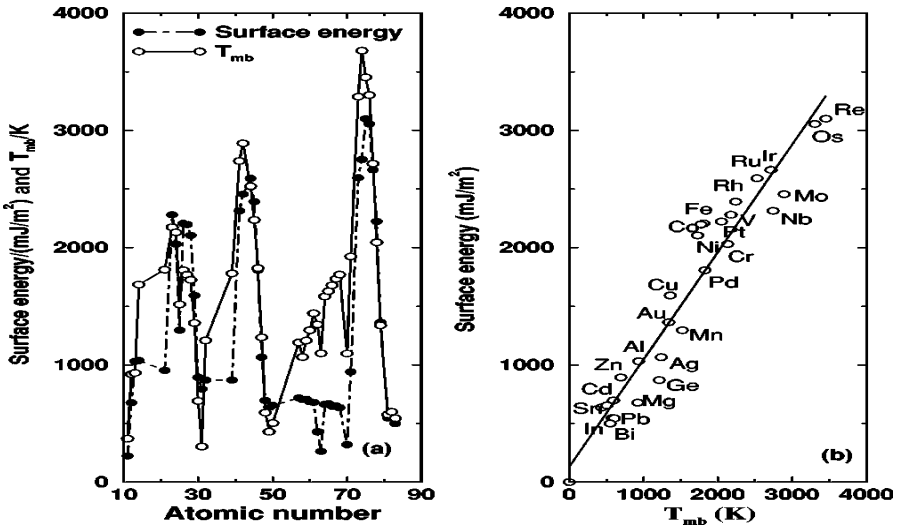
Şekil 2.3 farklı katıların bağlanma enerjisi ve ergime sıcaklığı arasındaki ilişki

Şekil 2.3'de farklı katıların bağlanma enerjisi ve ergime sıcaklığı arasında lineer bir ilişki olduğu görülüyor.

$$a_v = 0{,}0005736 T_{mb} + c \tag{2.30}$$

Erime sıcaklığı ve yüzey gerilimi arasındaki deneysel ilişki

Şekil 2.4a'da yüzey gerilimi ve katı erime derecesi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Şekil 2.4b'de ise yüzey enerjisi ve katı erime derecesinin bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Yüzey enerjisi yükseldikçe bulk erime derecesinin artışı gözlenir.



Şekil 2.4 (a) Yüzey gerilimi (b) yüzey enerjisinin katı erime derecesi arasındaki ilişki

Nanoparçacıkların yüzeye bağlı erimeleri

Bağlılık enerjisi ve yüzey enerjisi arasındaki genel ilişki nanoparçacıkların tutulmasını sağlar. Aynı zamanda nanoparçacıkların erime sıcaklığının bağlılık enerjisi terimleri içerisinde gösterilmesini sağlar.

Denklem (2.28) ve (2.31) ile T_m bulk erime sıcaklığı

$$T_m = T_{mb} - \frac{6v_0\gamma}{0{,}0005736d} \Rightarrow \frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{6v_0}{0{,}0005736d}\left(\frac{v}{T_{mb}}\right)$$

$$= 1 - \frac{\beta}{d} \tag{2.31}$$

Orta büyüklükte sıralar için düşük ve yüksek büyüklüklerde anlaşma vardır. Eğer β'nın değerinin yarısı seçilirse orta büyüklüklü sıralamalarda data sayılabilir. B değeri Nanda vd. tarafından hesaplamıştır. Ag için β=0.965 olup β_1 değeri Hansenz K.J. çalışmasında kullanılır.

BÖLÜM 3

ATOMLARARASI ETKİLEŞMELER

3.1. Gömülü Atom Metodu

Yoğunluk fonksiyonel teoriye dayalı Gömülü Atom Metodunda (GAM) bir atomun enerjisi elektrostatik itici (merkezi etkileşmeler) potansiyel enerjilerin toplamı ile atomun bulunduğu koordinattaki elektronik yük yoğunluğundan kaynaklanan gömme enerjisi terimlerinin toplamıdır.

Gömülü atom metodu sistemlerin enerjilerinin bulunmasında çiftler etkileşimlerinin yanında çoklu cisim etkileşimlerini de hesaplamalara katar. Ortak elektron denizinde metal iyonlarının birbirleri ile etkileşimlerini ele alarak metallerin enerjilerini geçeğe uygun hesaplamaya çalışır. Metodun şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Bu metotta metalik bağlara, yerel yoğunluk temelinde basit fakat geçeğe yakın tanımlama kullanılır. Metalik sistemin toplam enerjisi E_T,

$$E_T = E_g + E_ç \tag{3.1}$$

biçiminde ele alınır. Burada E_g gömülme enerjisi (çoklu cisim etkileşmelerinin katkısı) ve $E_ç$ atom çiftleri arasındaki etkileşimden kaynaklanan enerjidir. Çiftler arasındaki etkileşim geleneksel olarak,

$$E_ç = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij}) \tag{3.2}$$

denklemi ile yazılır. E_g gömülme enerjisi,

$$E_g = \sum_i F_i(\rho_i) \tag{3.3}$$

denklemi ile verilmektedir. Burada $F_i(\rho_i)$ i noktasındaki ρ_i elektron yoğunluğuna konulan i. metalik iyonun sahip olacağı enerjiyi temsil eder. $\rho_i(r)$ çevredeki atomların i noktasındaki herhangi bir atom yok iken oluşturdukları yerel elektron yoğunluğu olarak $f_j(r_{ij})$ atomik elektron yoğunluğu cinsinden

$$\rho_i = \sum_{j,j\neq i} f_j(r_{ij}) \tag{3.4}$$

denklemi ile verilir. Böylece sistemdeki i. Atomun enerjisi E_i olmak üzere,

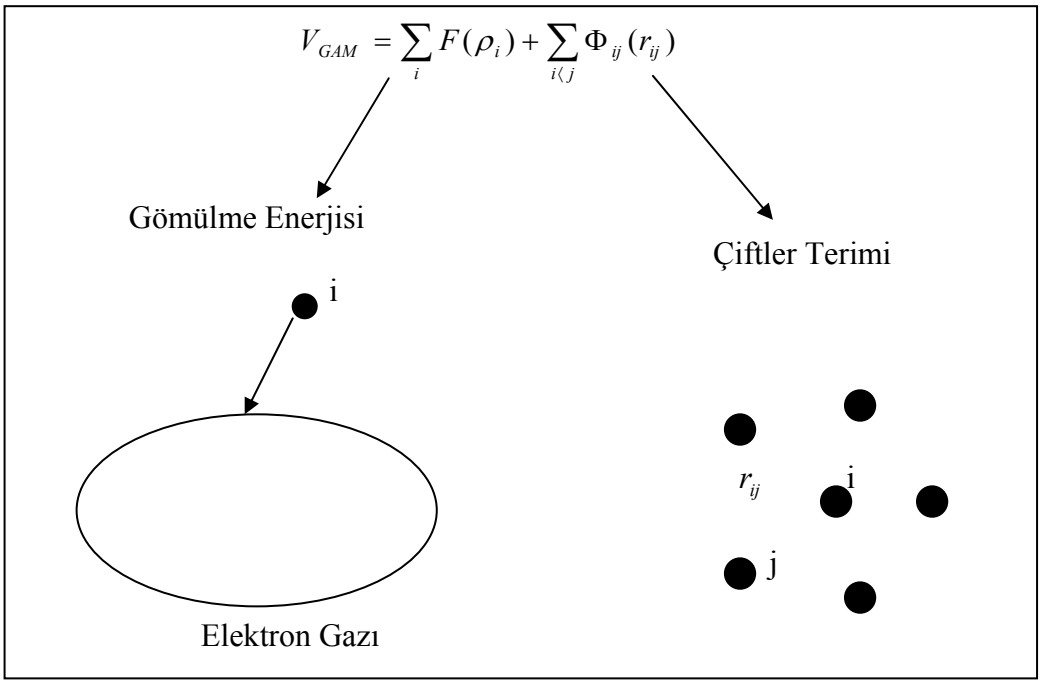
$$E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2}\sum_{j,j\neq i}\Phi_{ij}(r_{ij}) \tag{3.5}$$

denklemi elde edilir. Sistemin toplam enerjisi ise,

$$E_T = \sum_i E_i \tag{3.6}$$

ifadesi ile bulunur.

Daw –Baskes ve Finnis-Sinclair tarafından birbirinden bağımsız başlayan çalışmalarda $F_i(\rho_i)$, ρ_i , $f_i(r_{ij})$, $\Phi(r_{ij})$ fonksiyonlarının biçimleri için çeşitli teoriler öne sürülmüştür. Çok cisimli potansiyeller GAM potansiyelleri ve uzun menzilli FS tipi potansiyeller olarak adlandırılan iki ana model üzerinde geliştirilmiştir. Öne sürülen çok cisim potansiyel fonksiyonlarının parametrelerini belirlemek için denge şartı, bağlanma enerjisi, boşluk oluşturma enerjisi, bulk modülü, elastik sabitler ve ikili alaşımların bazı özellikleri kullanılır.



Şekil 3.1 Atomlararası etkileşmelerin ve gömme enerjisinin şematik gösterimi

3.1.1. Mishin Gömülü Atom Metodu

Gömülü Atom Metodu (GAM) (Daw-Baskes 1984, Voter 1994)' da tek atomlu bir sistem için toplam enerji

$$E_{top} = \frac{1}{2} \sum_{i,j i \neq j} \Phi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \tag{3.7}$$

formunda verilir. Burada $\Phi(r_{ij})$ i ve j atomları arasındaki r_{ij} mesafesinin bir fonksiyonu olan çiftler potansiyelidir. $F(\rho)$ sistemdeki bütün atomların i atomu üzerine olan elektron yoğunluk katkısı ρ_i 'nin fonksiyonu olan gömme enerjisidir.

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} f(r_{ij}) \tag{3.8}$$

burada $f(r_{ij})$ elektron yoğunluk fonksiyonudur. $\Phi(r)$, f(r) ve $F(\rho)$ fonksiyonel formlarının alışılmış Gömülü Atom Model potansiyel fonksiyonlarının genel formlarından farklı olduğuna dikkat edelim. Etkin çiftler formatındaki (Johnson 1990) $\Phi(r)$ çiftler potansiyeli

$$\Phi(r) = \left[E_1 M\left(r, r_0^{(1)}, \alpha_1\right) + E_2 M\left(r, r_0^{(2)}, \alpha_2\right) + \delta\right] \times \Psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) - \sum_{n=1}^{3} H(r_s^{(n)} - r) S_n \left(r_s^{(n)} - r\right)^4 \tag{3.9}$$

burada

$$M(r, r_0, \alpha) = \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)] \tag{3.10}$$

Mors fonksiyonu ve H(x) basamak fonksiyonudur. Denklem (3.9) deki $\Psi(x)$, $x \geq 0$ ise $\Psi(x) = 0$ ve $x\langle 0$ ise $\Psi(x) = x^4 \big/ (1 + x^4)$ olarak tanımlı kesim fonksiyonudur ve r_c kesim mesafesidir. E_1, E_2, $r_0^{(1)}$, $r_0^{(2)}$, α_1, α_2, δ, h ve $\left\{r_s^{(n)}, S_n\right\}_{n=1,2,3}$ ise fit parametreleridir.

Denklem (3.8)'deki f(r) elektron yoğunluk fonksiyonu

$$f(r) = \left[A\exp\left(-\beta_1\left(r - r_0^{(3)}\right)^2\right) + \exp\left(-\beta_2\left(r - r_0^{(4)}\right)\right)\right] \times \Psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) \tag{3.11}$$

şeklinde verilir. Burada A, $r_0^{(3)}$, $r_0^{(4)}$, β_1 ve β_2 fit parametreleridir.

Gömme fonksiyonu $F(\rho)$ $\rho\langle 1$ için;

$$F(\rho) = F^{(0)} + \frac{1}{2}F^{(2)}(\rho - 1)^2 + \sum_{n=1}^{4} q_n (\rho - 1)^{n+2} \tag{3.12}$$

$\rho\rangle 1$ için

$$F(\rho) = \frac{F^{(0)} + \frac{1}{2}F^{(2)}(\rho-1)^2 + q_1(\rho-1)^3 + Q_1(\rho-1)^4}{1+Q_2(\rho-1)^3} \tag{3.13}$$

Formunda verilir. Yukarıdaki denklemlerde $F^{(0)}$ ve $F^{(2)}$'nin değerlerini aşağıdaki denklemden belirlenebilir.

$$F(\rho_c) = E_{EOS}(a^*) - \frac{1}{2}\sum \Phi(r_c) \tag{3.14}$$

Burada $E_{EOS}(a^*)$ sıvı metaller için ergime noktası civarında bağlanma enerjisi için Rose'nin hal denklemidir. Born kararlılık şartı

$$r\frac{d}{dr}\left[F(\rho)+\frac{1}{2}\sum\Phi\right]\Big|_{r=r_c} = 0 \tag{3.15}$$

Formunda yazılabilir. Burada r_c kesim mesafesidir. Bu parametre seti toplam 23 serbest fit parametresi içermektedir. Bu parametre seti a lattice parametresi E_c bağlanma enerjisi ve B hacim modülünün katı durumundaki deneysel değerlerine fit edilerek elde edilmiştir.

3.1.2. Doyama Gömülü Atom Metodu

Gömülü Atom Metodunda n cisimli bir sistem için toplam enerji

$$E_{toplam} = \sum_i E_i \tag{3.16}$$

$$r_{ij} = \left|r_i - r_j\right| \tag{3.17}$$

$$E_i = \frac{1}{2}\sum_j \Phi(r_{ij}) + F(\rho_i) \tag{3.18}$$

$$F(\rho_i) = D\rho_i \ln \rho_i \tag{3.19}$$

$$\rho_i = \sum_j f(r_{ij}) \tag{3.20}$$

ile verilir. Burada E_{toplam} toplam iç enerjidir. E_i i'inci atomunun iç enerjisidir. ρ_i ise sistemdeki bütün atomların i atomu üzerine olan elektron yoğunluk katkısıdır. $F(\rho_i)$ gömme enerjisidir. $\Phi(r_{ij})$ birbirleriyle r_{ij} mesafesinde bulunan i ve j atomları arasındaki iki cisim merkezli itici bir potansiyeldir. $f(r_{ij})$ i'inci atomdan r_{ij} kadar uzakta olan j atomuna göre elektron yoğunluğudur. $F(\rho_i)$ çekici terimdir.

FCC metalleri için potansiyel fonksiyonları

$$\Phi(r_{ij}) = A_1(r_{c1} - r_{ij})^2 \exp(-c_1 r_{ij}) \tag{3.21}$$

ve

$$f(r_{ij}) = A_2(r_{c2} - r_{ij})^2 \exp(-c_2 r_{ij}) \tag{3.22}$$

şeklinde tanımlanır.

FCC metalleri için $\Phi(r_{ij})$ ve $f(r_{ij})$ sırasıyla r_{c1} ve r_{c2} kesim mesafelerinde kesilmiştir. r_{c1} 1.65d olarak seçilmiştir (d en yakın komşu uzaklığı). İdeal bir kristal de $f(r_{ij})$ için kesim mesafesi en yakın komşu ile üçüncü en yakın komşu arasındaki uzaklık alınmıştır. r_{c2} 1.95d olarak seçilmiştir. Böylece $f(r_{ij})$ için en yakın üçüncü komşu ile en yakın dördüncü komşu arası kesim mesafesi olarak alınmıştır. d en yakın komşu uzaklığı 1'e normalize edilmiştir.

(3.21) ve (3.22) denklemlerinde tanımlanan potansiyel fonksiyonları A_1, A_2, C_1, C_2 ve D olmak üzere beş parametre içerir. Bunlar Born kararlılık şartı, bağlanma enerjisi, elastik sabitler C_{11}, C_{12} ve C_{14}, boşluk oluşturma enerjisinden belirlenir. Bunlar

genel olarak katı sistemler için GAM potansiyel parametrelerinin parametrizasyonu için kullanılan şartlardır.

Bağlanma enerjisi denklem (3.16)'den direkt olarak hesaplanabilir. Bir atom için bağlanma (kohesif) enerji

$$F(\rho_c) + \frac{1}{2}\sum \Phi(r_c) = -E_c \tag{3.23}$$

olarak tanımlanır.

Born kararlılığı denge hacmiyle yada örgü parametresiyle ilgilidir.

$$V\frac{\partial}{\partial V}\left[F(\rho) + \frac{1}{2}\sum \Phi\right]\Big|_{V=V_e} = 0 \tag{3.24}$$

Burada V kristalin hacmidir ve türetilen hacim r'ye göre diferansiyel ile yer değiştirebilir.

$$r\frac{\partial}{\partial r}\left[F(\rho) + \frac{1}{2}\sum \Phi\right]\Big|_{r=r_c} = 0 \tag{3.25}$$

FCC kristali için üç değişik elastik sabit vardır. Bunlar C_{11}, C_{12} ve C_{44}'dür. Boşluk oluşturma enerjisi E_V^F' yi dahil etmek önemlidir. Çünkü denge halinde olmayan kristalin enerjisi hakkında bilgi verir.

$$E_V^F = \sum F\left[\rho_e - f(r_j)\right] - \frac{1}{2}\sum \Phi(r_i) \tag{3.26}$$

$$= -\left(\frac{\partial F}{\partial \rho}\right)\rho_e + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \rho_e^2}\right)\sum f(r_j)^2 - \frac{1}{2}\sum \Phi(r_j) \tag{3.27}$$

formunda verilir.

3.2. Finnis-Sinclair Tipinde Uzun Menzilli Atomlararası Etkileşmeler

Finnis-Sinclair potansiyelinin basit bir formu geçiş metallerinin atomik simülasyonu çalışmaları için oluşturulmuştur. Enerji modeli i'inci atomlar üzerinden toplamı alınarak, ρ_i bölge yoğunluğunun karekökü olan bağ terimini ve $\sum_{i,j}\frac{1}{2}V(R_{ij})$ formunda itici çiftler etkileşme terimini içerir. Bölge yoğunluğu $\Phi(R_{ij})$ bağlanma enerjisinin j komşu bölgeleri üzerinden toplamı olarak tanımlanır. V ve Φ'nin her ikisinin kısa mesafeli olduğu farz edilir ve örgü sabiti, bağ enerjisi ve 7 tane cisim merkezli kübik (fcc) geçiş metalinin elastik modülüne fit edilerek parametrize edilirler. Çiftler potansiyel modeline benzemeyen, deneysel boşluk düzen enerjisi olarak hesaplanabilen ve " Couchy basıncı" nı dengelemek için dışarıdan basınç uygulaması gerektirmeyen basit bir modeldir (Finnis ve Sinclair 1984). $\{R_i\}$ konumlarında yerleşen atomların toplam enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$U_{tot} = U_N + U_p \tag{3.28}$$

Burada U_N , N cisim terimi ve U_P merkezi çiftler potansiyel toplamıdır. U_N'i bağlanma fonksiyonunu tüm atomlar üzerinden bir toplamı şeklinde yazmak için tamamen ampirik yöntemler kullanılır. Bunun için

$$U_N = A\sum_i f(\rho_i) \tag{3.29}$$

alınır. Burada

$$\rho_i = \sum_j \Phi(R_{ij}) \tag{3.30}$$

ve

$$R_{ij} = \left|R_{ij}\right| = \left|R_j - R_i\right| \tag{3.31}$$

Bu formda alınır. Burada A pozitif olması beklenen bir sabittir.

f(ρ)'yu , Φ(R)'nin overlop integrallerin kareköklerinin bir toplamı olarak (Masuda ve Sato 1981) tarafından yorumlandığından sıkı-bağlanma teorisinin sonuçlarına uyması için $f(\rho) = \sqrt{\rho}$ olarak seçilir. U_P terimide

$$U_P = \frac{1}{2}\sum_{i,j} V(R_{ij}) \tag{3.32}$$

olarak yazılabilir.

Sıkı bağlanma teorisine göre, U_N bağlı yapıda U_P itici kor-kor etkileşmesini gösteren bir bağ enerjisidir. Bu model formunun iki fiziksel açıklaması vardır.

1) (Daw ve Baskes 1983)'a göre ρ_i , atomik yük yoğunluklarının Φ katı hali ile i'inci atomunun bulunduğu bölgede oluşturulmuş yerel elektronik yük yoğunluğudur.
2) ρ_i , atom bölgelerinin yerel yoğunluklarının ölçüsüdür. Bağlı-hacim enerjisi U_N ve U_P 'nin çiftli toplamı olarak açıklanmıştır.

İdeal bir kristalin basınç ve elastik sabitleri bazı model denklemler ile hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamalarda kolaylık sağlamak için ele alınan sistemler bcc yapısıyla sınırlanmış ve sonraki hesaplamalarla uyum sağlaması için itici ve çekici etkileşmelerin ikinci komşu kabuğundan daha uzağa genişleyemeyeceği varsayılmıştır. İçindeki bütün atomların özdeş olduğu kristalde atom başına enerji

$$U_{tot} = U_N + U_P \tag{3.33}$$

ile gösterilebilir.

Burada

$$U_N = -Af(\rho) \tag{3.34}$$

$$\rho = \sum_{i \neq 0} \Phi(R_i) \tag{3.35}$$

$$U_P = \frac{1}{2}\sum_{i\neq 0} V(R_i) \tag{3.36}$$

$\{R_i\}$ konumları, orijindeki bir atoma göre referans alınmıştır. BCC yapıdaki ilk komşu uzaklığı $\sqrt{3}a/2$ ve ikinci komşu uzaklığı a mesafesindedir. İtici ve çekici etkileşme mesafelerini birinci ve ikinci komşu uzaklığına sınırlayarak ve f = $\rho^{1/2}$ yerine $f' = -\frac{1}{2}\rho/A$ koyarak itici ve çekici etkileşmelerin değerlerini yer değiştirerek sistematik bir şekilde U_N değerlerinden elde edilebilir. f'' teriminin B'deki varlığı haricinde sonuçların,

$$V_{eff}(r) = V(r) - 2Af'\Phi(r) \tag{3.37}$$

İfadesiyle verilen etkin çiftler potansiyelinden elde edilen sonuçlarından farklı olmadığı gösterilmiştir. Eğer f 'nin ikinci ve daha üst mertebedeki türevleri ihmal edilirse $\{R_i\}$ konumundaki herhangi bir değişim ile ilgili enerji değişimi, atomların etkin çiftler etkileşimi V_{eff} ile etkileşmeye girdikleri farz edilerek hesaplanabilir.

3.2.1. Sutton-Chen Çok Cisimli Etkin Potansiyeli

Kısa mesafedeki metalik bağları açıklamak için geliştirilen, Finnis-Sinclair potansiyellerinin, iyi ayrılmış atomik bulutların arasında Van der Waals tipindeki etkileşimler olarak ele alınan SC potansiyelleri bilgisayar simülasyonları için geliştirilmiştir. (Sutton ve Chen 1990). Potansiyeller daima BCC yapısı yerine FCC ve HCP yapılarını tercih ederler. Potansiyeller ideal kristalin analitik olarak türetilebilirliğinin özelliklerinin, sayısı, uzunluğu ve enerjisi için olan uygun değerleri gösterir.

Van der Waals etkileşmeleri, çekici 1 / r^6 çift potansiyeli tarafından genelde bu şekilde gösterilir. SC potansiyellerinde çift potansiyel bileşenine negatif 1 / r^6 uzantısının eklenmesinin nedeni, Finnis-Sinclair formunu bilinen yöntemle yazmak istemelerinden

dolayıdır. Bununla birlikte itici katkılardan ayrı olarak toplam enerjiye etki eden çekici katkıların korunması tercih edilir. Bu nedenle Finnis-Sinclair formundaki toplam enerji aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_T = \varepsilon\left[\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum V(r_{ij}) - c\sum_i \sqrt{\rho_i}\right] \tag{3.38}$$

Burada V(r) ,

$$V(r) = (a/r)^n \tag{3.39}$$

ve ρ_i şu şekilde verilir.

$$\rho_i = \sum_{i\neq j}\left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^m \tag{3.40}$$

Burada r_{ij} , i ve j atomları arasındaki uzaklık, c pozitif boyutsuz bir parametre, ε enerji boyutunda bir parametre, a uzunluk boyutunda bir parametre, m ve n pozitif tamsayılardır. n, m'den büyük olmalıdır. $V(r_{ij})$ çift potansiyeli tamamen itici bir potansiyeldir ve N-cisim terimine bağlıdır. Denklem (3.40) 'daki toplamda belirtilen ρ^s bir atom için serbest bir yüzeye uygun olan ρ'nun değerini gösterir. Bu bağlanma katkısı $e^s = -\varepsilon c\sqrt{\rho^s}$ atomun oluşturduğu toplam yüzey enerjisidir. Bir tane daha atom yüzeye yerleştirilirse ve r konumunda yerleşmiş olan bir atomun yüzey atomundan ayrılması durumunda, e^s değeri aşağıdaki denkleme dönüşür.

$$-\varepsilon c\left[\rho^s + (a/r)^m\right]^{1/2}$$

r'nin a ile karşılaştırılmış değeri için, karekök değeri genelleştirilirse

$$\left[\rho^s + (a/r)^m\right]^{1/2} \cong \sqrt{\rho^s} + \frac{(a/r)^m}{2\sqrt{\rho^s}} \tag{3.41}$$

elde edilir. Bu denklem, bir atomun yüzeye yaklaştığında r'de yerleşmiş olan bir atom ile birbirlerini etkilerler, buna rağmen çift potansiyelin büyüklüğü her yüzey atomuna etkiyen komşuların sayısından etkilenir. r mesafesinin azalması denklem (3.41)'deki genleşme artarak geçersiz olur ve etkileşimler düzgün olarak N-cisim formuna dönüşür. Bu nedenle denklem (3.40)'de m=6 kabul edersek, küçük farklı doğal N-cisim etkileşimli çekici $1/r^6$ çift potansiyeli, iki tane atom demeti arasında objektif uzun-menzilli etkileşim elde edilir. Ayrıca bu iki limit arasındaki geçiş düzgün ve devamlıdır.

Denklem (3.38)'deki ε ve a enerji ve uzunluk birimleri ile tanımlanabilir. Denklem (3.38)'de verilen kristal yapıdaki Finnis-Sinclair potansiyelleri tamamıyla m ve n bileşenleri ile tanımlanmıştır. Bu yüzden özel kristal yapının denge koşulları ε parametresini sabit tutar. Eğer aynı kristal yapıdaki iki metal m ve n bileşenlerinin aynı değerleri ile belirtilirse sonuçlar enerji ve uzunluk değiştirerek başka birimlere çevrilir. İdeal bir FCC kristalindeki örgü toplamı S_m^f

$$S_m^f = \sum_j \left(\frac{a^f}{r_j}\right)^m \tag{3.42}$$

olarak verilir. Burada toplam, keyfi bir atomdan tüm atomik uzaklıklar (r_j) üzerindendir. Bu nedenle a^f , FCC örgü parametresine denk kabul ederek uzunluk birimi sabitlenir. Örgü parametresi değiştirildiğinde kristalin toplam enerjisinin değişmemesi denge koşuludur ve c denklemini hesaplamak için (Xie vd. 1997)'nin aşağıdaki denklemden

$$\Phi'(r) + F'(\rho)\rho'(r) = 0 \tag{3.43}$$

Burada

$$\Phi(r) = S_n^f = \sum_j \left(\frac{a^f}{r_j}\right)^n \tag{3.44}$$

$$\rho(r) = S_m^f = \left(\frac{a^f}{r_j} \right)^m \tag{3.45}$$

$$F(\rho) = -c\rho^{1/2} \tag{3.46}$$

olarak verilir ve bu formülleri (3.43) denkleminde yerine koyarsak

$$\frac{1}{2n} n S_n^f + \left(-\frac{1}{2} c \frac{1}{\sqrt{S_m^f}} \right) m S_m^f = 0 \tag{3.47}$$

$$\frac{1}{2n} n S_n^f - \frac{c}{2} m \sqrt{S_m^f} = 0 \tag{3.48}$$

$$c = \frac{n S_n^f}{m \sqrt{S_m^f}} \tag{3.49}$$

denklemi elde edilir.

Atomun bağlanma enerjisini hesaplamak için (Xie vd. 1997)'nin aşağıdaki bağlanma enerji formülünden

$$F(\rho) + \frac{1}{2}\Phi(r) = -E_c^f \tag{3.50}$$

Burada

$$F(\rho) = A\rho^{1/2} = -c\varepsilon\rho^{1/2} \tag{3.51}$$

olarak verilir ve (3.44), (3.49) ve (3.51) denklemlerini (3.50) 'de yerine yazarsak

$$-\frac{nS_n^f}{m\sqrt{S_m^f}}\varepsilon\sqrt{S_m^f}+\frac{1}{2}S_n^f=-E_c \tag{3.52}$$

$$E_c^f=\frac{\varepsilon S_m^f}{2m}(2n-m) \tag{3.53}$$

Atomun bağlanma enerjisi elde edilir. Hacim modülü B_v^f hesaplaması için (Xie vd. 1997)'nin aşağıdaki hacim modülü formülünden

$$B=\frac{1}{9\Omega}\left[r_1^2\left[\Phi^{''}(r_1)+F^{'}(\rho).\rho^{''}(r_1)\right]-r_1\left[\Phi^{'}(r_1)+F^{'}(\rho).\rho^{'}(R_1)\right]+F^{''}(\rho).r_1^2\left[\rho^{'}(r_1)\right]^2\right] \tag{3.54}$$

$$B_v^f=\frac{(2n-m)n\varepsilon S_m^f}{36\Omega^f} \tag{3.55}$$

Burada Ω^f, atomik hacim ve

$$\Omega^f=\frac{\left(a^f\right)^3}{4} \tag{3.56}$$

olarak gösterilir. (3.53) denkleminde S_m^f' yi çekip denklem (3.55) yerine koyarak

$$S_m^f=\frac{2mE_c^f}{\varepsilon(2n-m)} \tag{3.57}$$

$$B_v^f=\frac{(2n-m)n\varepsilon 2mE_c^f}{36\Omega^f\varepsilon(2n-m)} \tag{3.58}$$

$$B_v^f=\frac{n2mE_c^f}{36\Omega^f} \tag{3.59}$$

elde edilir. Bu denklem bir orantı şeklinde

$$\frac{\Omega^f B^f}{E_c^f} = \frac{nm}{18} \tag{3.60}$$

olarak yazılabilir. FCC kristalinin hacim basıncı için ilişkisi (3.38), (3.40), (3.42)ve (3.55) denklemleri kullanılarak aşağıdaki gibi elde edilir.

$$P = \frac{6B^f}{2n-m}\left[\left(\frac{v}{v_0}\right)^{3/2} - \left(\frac{v}{v_0}\right)^{n/m}\right] \tag{3.61}$$

Burada υ basit kristalin hacmi, υ_0 dengedeki bir kristalin hacmini denklem (3.55)' de verilen B^f denge hacmindeki hacim modülüdür. Her bir metal için deneysel bağlanma enerjisi ve kristal örgü parametresi tamamen uygundur. m ve n indisleri tamsayı değerleri ile sınırlandırılmıştır, öyle ki mn $\Phi^f B^f / E_c^f$ değerine en yakın tamsayıdır. Bu hacim modülünün tam bir fitinin yapılamayacağı, m ve n'nin sınırlı tamsayı değerleri ile fit edileceği anlamına gelir. Bu koşulla potansiyelin özelliklerini derecelendirmesi avantajları elde edilebilir.

(Finnis-Siclair 1984) tarafından gösterildiği gibi etkili çift potansiyeller, referans yoğunluğu ile ilgili N-cisim terimini genişleterek denklem (3.38)'te açıklanmıştır. V^{eff} etkin çiftler potansiyelini elde etmek için

$$V^{eff}(r) = V(r) - 2Af'\Phi(r) \tag{3.62}$$

denkleminde (3.49), (3.63), (3.64), (3.65) ve (3.66) denklemleri yerine yazarsak

$$V(r) = \varepsilon\left(\frac{a^f}{r}\right)^n \tag{3.63}$$

$$A = c\varepsilon \tag{3.64}$$

$$f(\rho) = \rho^{1/2} \tag{3.65}$$

$$\Phi(r) = \left(\frac{a^f}{r} \right)^m \tag{3.66}$$

$$V^{eff}(r) = \varepsilon \left(\frac{a}{r} \right)^n - 2c\varepsilon \frac{1}{2} \rho^{-1/2} \left(\frac{a}{r} \right)^m \tag{3.67}$$

$$V^{eff}(r) = \varepsilon \left(\frac{a}{r} \right)^n - \frac{nS_n^f}{m\sqrt{S_m^f}} \frac{\varepsilon}{\sqrt{S_m^f}} \left(\frac{a}{r} \right)^m \tag{3.68}$$

$$V^{eff}(r) = \varepsilon \left| \left(\frac{a^f}{r} \right)^n - \frac{nS_n^f}{mS_m^f} \left(\frac{a^f}{r} \right)^m \right| \tag{3.69}$$

etkin çiftler potansiyeli elde edilir. Bu etkin çift potansiyel, Lennard-Jones potansiyeli formunda bir potansiyeldir.

3.2.2. Kuantum Sutton-Chen Çok Cisimli Etkin Potansiyeli

Kuantum efektlerinin dahil olması durumunda metalin Helmholtz serbest enerjisiyle başlanır.

$$F(T) = U_{tot} + F_{vib}(T) = U_{tot} + k_B T \sum_{k,j} \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar w_j(\vec{k})}{2k_B T} \right] \tag{3.70}$$

Sıfır derecede

$$F_{0K} = U_{tot} + F_{vib}(0K) = U_{tot} + \sum_{k,j} \frac{1}{2} \hbar w_j(\vec{k}) \tag{3.71}$$

k_B Boltzman sabiti , T sıcaklık, $\hbar$ Planck sabiti ve w(k) j modunun açısal frekansı ve dalga vektörü de $\vec{k}$. a parametresinin mesafesini değiştirmek U_i deki değişiklikle serbest enerjiyi belirgin şekilde değiştirir ve dolaylı olarak $w_j(\vec{k})$ da değişir. Nitekim parametreleri c ve ε olarak tanımlarız. Böylece lattice parametresi 0K'deki deneysel değere eşit olduğunda serbest enerji minimize edilir ve $-E_{coh}$ a eşit olur.

Kuantum Sutton – Chen Potansiyelinin enerji denklemi

$$E = \varepsilon \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c\sqrt{\rho_i} \right] \tag{3.72}$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \tag{3.73}$$

formuyla verilir.

BÖLÜM 4

MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİŞİM METODU

Bilgisayarların işlem yapabilme kapasiteleri ve hızlarındaki artış ile birlikte son otuz yıl içerisinde bilgisayar simülasyonu bilimsel çalışmalarda çok yoğun olarak kullanılmaktadır. Teorik ve deneysel gelişmelerin yanında, bilgisayar dünyasındaki bu gelişmeler, birçok araştırmanın bilgisayar ortamında simülasyonlarla yapılması yolunu açmış, bilgisayar simülasyonlarına dayalı hesaplama yöntemleri gelişmiştir. Fizik alanında mikro yapıdaki olayların ve özelliklerin simülasyon tekniği ile incelenmesi önemli bir adım olmuştur. Fiziksel bir sistemin, bilgisayar ortamında benzetimi onun küçük bir modelidir. Bu sisteme en yakın benzetimi elde etmek için, sistem gerçek sistemin makroskobik özelliklerini yansıtacak kadar büyük olmalı ve simülasyon zamanı fiziksel özellikleri gözleyebilecek kadar uzun olmalıdır.

Atomlar arasındaki etkileşimleri modellemek için çok hassas kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinden, daha basit yarı deneysel yöntemlere kadar birçok hesaplama yöntemi geliştirilmiştir. Atomlar arası etkileşmeyi veren potansiyellerin metalleri de içerecek şekilde oluşturulması ve bunların yaygınlığı nedeniyle moleküler dinamik benzetişimi (MDB) metallerin ve alaşımların termodinamik, yapısal ve dinamik özelliklerinin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. MDB ile birçok geçiş metali ve bunların alaşımlarının yapısal özelliklerini inceleyen çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Deneysel uygulama tekniklerinin pahalı oluşu, bunun yanında geçiş metalleri ve bunların alaşımlarının yüksek erime sıcaklığına sahip olmaları deneysel çalışmaların yapılmasını zorlaştırmakta, sıvı metallerin yapısal veya taşıma özelliklerinin yüksek sıcaklıklarda ölçülmesi sürecinde taşıma kabının duvarları ile malzemenin etkileşmesi bu tür büyüklüklerin doğrulukla ölçülmesini engellemektedir. Deneysel ölçüm

tekniklerinin yüksek sıcaklıklardaki sınırlılıkları nedeniyle yapısal ve taşıma özelliklerini veren deneysel sonuç bulmak oldukça zordur. Bu nedenle sıvı metallerin yapısal özelliklerinin erime sıcaklıklarının üstünde geniş bir sıcaklık aralığında MDB yöntemleri ile incelenmesi önemli bir çalışma alanıdır.

Kullanılan MDB metotları üç bölümde incelenebilir;

1. Klasik MDB:

Bu metotta klasik atomlar arası etkileşmeler kullanılır. Böylece atomlara etkiyen kuvvet kolayca hesaplanabilir. Bu yöntem ile çok fazla sayıda atom ile işlem yapmak mümkündür.

2. Tight-binding MDB:

Bu metotta simüle edilen sistemin elektronik yapısı tight-binding Hamiltonyen kullanılarak hesaplanır. Böylece atomlar arası kuvvete kuantum mekaniğinin çoklu cisim katkısı eklenmiş olur. Bu modelin potansiyellerinde çok sayıda fitting parametresine ihtiyaç duyulur.

3. Ab initio MDB:

Bu metotta çekirdek, yoğunluk fonksiyonu teorisi ile hesaplanan potansiyel içinde hareket eden klasik parçacık olarak düşünülür. Atomlar arası potansiyel sistemin elektronik yapısından elde edilir. Ab initio MDB'de sadece sistemdeki atom sayısına ve bunların konumlarına ihtiyaç duyulur.

4.1. MDB Metodunda Temel Kavramlar

Sistemin termodinamik hali: Sistemin durumunu belirleyen sıcaklık, basınç, parçacık sayısı gibi parametre setidir. Sistemin diğer termodinamik özellikleri hal denkleminden ve temel termodinamik denklemlerden bulunabilir.

Sistemin mekanik veya mikroskobik hali atomik pozisyonlar **q**, momentum **p** bağlı olarak tanımlanır. Pozisyonlar ve momentumlar çok boyutlu uzayda noktalar olarak düşünülür ve bu uzay faz uzayı olarak tanımlanır. N-parçacıklı bir sistemde faz uzayı 6N boyutludur. Faz uzayında bir nokta **Γ** gösterilir ve sistemin halini tanımlar. Topluluk, belirli termodinamik halin şartlarını sağlayan faz uzayındaki noktalar topluluğudur. MDB zamanın fonksiyonu olarak faz uzayında noktalar serisi üretir. Bu

noktalar aynı topluluğa ait olup sistemin değişik şekillerine ve bu şekillerin momentumlarına karşılık gelir. Benzetişimde kullanılan topluluklar;

- Mikrokanonik topluluk (NVE): Sabit atom sayısı N, sabit hacim V ve sabit enerji E ile karakterize edilen termodinamik durumudur. Bu durum izole edilmiş sisteme karşılık gelir.
- Kanonik topluluk (NVT): Sabit atom sayısı N, sabit hacim V, ve sabit sıcaklık T ile karakterize edilen bütün sistemlerin koleksiyonudur.
- İzobarik-izotermal topluluk (NPT): Sabit atom sayısı N, sabit basınç P ve sabit sıcaklık T ile karakterize edilen topluluktur.
- Büyük kanonik topluluk (μVT): Sabit kimyasal potansiyel μ, sabit hacim V ve sabit sıcaklık T ile karakterize edilen termodinamik haldir.

Deneyler genellikle çok fazla atom veya molekül içeren makroskobik örnekler üzerinden yapılır. İstatistik mekanikte deneysel gözlemlere karşılık gelen ortalamalar, topluluk ortalamalarına bağlı olarak tanımlanır. Bu yöntemle elde edilen değerler deneyle uyumludur. Topluluk ortalaması, eş zamanlı olarak düşünülen sistemin büyük sayıdaki durumlar üzerinden alınan ortalamalardır. Gözlenebilir nicelik için topluluk ortalaması,

$$\langle A \rangle_{topluluk} = \int\int dp^N dr^N A\left(p^N, r^N\right)\rho\left(p^N, r^N\right) \tag{4.1}$$

formunda ifade edilir. Burada topluluğun olasılık yoğunluğu $\rho\left(p^N, r^N\right)$'dur ve

$$\rho\left(p^N, r^N\right) = \frac{1}{Q}\exp\left[-H\left(p^N, r^N\right)/k_B T\right] \tag{4.2}$$

şeklindedir. Burada H Hamiltonyen, T sıcaklık, k_B Boltzmann sabiti ve Q bölüşüm fonksiyonudur. Bu durumda bölüşüm fonksiyonu,

$$Q = \int\int dp^N dr^N \exp\left[-H\left(p^N, r^N\right)/k_B T\right] \tag{4.3}$$

ile ifade edilir. Bu integrali hesaplamak oldukça zordur. Çünkü integral sistemin bütün mümkün halleri üzerinden alınmalıdır. MDB de topluluktaki noktalar zaman içinde sıralı olarak hesaplanır. Böylece MDB de topluluk ortalamasını hesaplamak için özel termodinamik sınırlamalara karşılık gelen mümkün durumların üzerinden geçilmelidir. Bununla birlikte MDB de zaman ortalaması kullanılmaktadır. $A\left(p^N, r^N\right)$ fonksiyonu ile temsil edilen gözlenebilir niceliğinin zaman ortalaması ise,

$$\left\langle A\right\rangle_{zaman} = \lim_{\tau\to\infty} \int_{t=0}^{\tau} p^N dr^N A\left(p^N(t), r^N(t)\right)dt \approx \frac{1}{M}\sum_{t=1}^{M} A\left(p^N, r^N\right) \tag{4.4}$$

formunda olur. Burada τ benzetişim zamanı M benzetişimdeki zaman adımlarının sayısı, $A\left(p^N, r^N\right)$ ise A gözlenebilirin anlık değeridir.

Deneysel gözlenebilirlerin topluluk ortalaması olarak kabul edilmesi ile MDB in zaman ortalamasını hesaplaması arasında bir ikilem ortaya çıkmaktadır. Bu durum, istatistik mekaniğin en temel aksiyomu olan Ergodik Hipotezi ile çözümlenir. Bu hipotezde

$$\left\langle A\right\rangle_{topluluk} = \left\langle A\right\rangle_{zaman} \tag{4.5}$$

eşitliği varsayılmıştır. Bu hipotezdeki temel düşünce, sistemin sonsuza kadar yavaş yavaş gelişmesine izin verilirse, sistem nihayet bütün mümkün durumlardan geçecektir. Dolayısı ile MDB in birinci hedefi Ergodik eşitliğinin gerçekleşmesi için yeterli temsilci şekil üretmesidir. Bu durum gerçekleştiğinde yapı, dinamik ve termodinamik özelliklerle ilgili uygun deneysel bilgiler hesaplanabilir.

Zaman ortalaması ile ilgili potansiyel enerji ve kinetik enerji örnekleri; Ortalama potansiyel enerji,

$$\Phi = \left\langle\Phi\right\rangle = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}\phi_i \tag{4.6}$$

burada M konfigürasyon sayısı ϕ_i ise her konfigürasyonun potansiyel enerjisidir.

Ortalama kinetik enerji,

$$K = \langle K \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{M} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i}{2} v_i . v_i \right\} \tag{4.7}$$

Burada N parçacık sayısı, m_i parçacığın kütlesi, v_i parçacığın hızıdır.

MDB Newton'un ikinci kanunu F=m.a hareket denklemi üzerine dayanır. Her bir atom üzerindeki kuvvet bilgisinden, sistemdeki atomların ivmeleri belirlenir. Hareket denkleminin integrasyonu parçacığın zaman içinde değişen ivmesi, hızını ve yerini belirten yörüngesini verir. Bu yörüngede istenilen özelliklerin ortalama değerleri belirlenebilir. Bu metot belirleyicidir; herhangi bir anda her atomun yeri ve hızı biliniyorsa, sistemin durumu geçmişte veya gelecekteki herhangi bir anda belirlenebilir.

Newton'un hareket denklemi

$$F_i = m_i a_i \tag{4.8}$$

Kuvvet, potansiyel enerjinin gradyantı olarak ifade edilebilir.

$$F_i = -\vec{\nabla}_i \phi \tag{4.9}$$

Bu iki denklem birleştirilirse

$$-\frac{d\phi}{dr_i} = m_i \frac{d^2 r}{dt^2} \tag{4.10}$$

elde edilir. Hareket denkleminin basit çözümünden

$$a = \frac{F}{m} \tag{4.11}$$

$$v = at + v_0 \tag{4.12}$$

$$x = \frac{1}{2}at^2 + v_0 t + x_0 \tag{4.13}$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemlerden görüleceği gibi yörüngenin hesaplanabilmesi için atomların başlangıç yerlerinin, başlangıç hız dağılımlarının ve potansiyel enerjinin gradyantından belirlenebilen ivmelerinin bilinmesine ihtiyaç vardır. Hareket denklemi belirleyicidir; atomların başlangıçtaki yerleri ve hızları biliniyor ise her hangi bir zamandaki hız ve yerleri belirlenebilir. Benzetişimde atomların yerleri, yapıları deneysel yapılardan belirlenebilir. Hızların başlangıç dağılımları genellikle rasgele dağılımlarından elde edilir. Rasgele hız dağılımlarının büyüklükleri istenilen sıcaklığı sağlamalı ve bütün momentumların toplamları sıfır olmalıdır.

$$p = \sum_{i=1}^{N} m_i v_i = 0 \tag{4.14}$$

4.2. MDB Metodunda Kullanılan Algoritmalar

MDB nde kullanılan algoritmalar Newton'un ikinci kanununun sonlu farklar (finite differences) yöntemi ile çözülmesi esasına dayanır. Bu yöntemin uygulanmasında temel esaslar:

1. İntegrason küçük zaman aralıklarına Δt bölünür.
2. Bir parçacığa t zamanında etkiyen kuvvet atomların pozisyonlarına göre kuvvet alanından hesaplanır.
3. Kuvvetten ivme belirlenir.
4. Buradan Δt süre sonraki konum ve hız belirlenir.
5. t ile $t + \Delta t$ zaman aralığında kuvvetin sabit kaldığı kabul edilir.

4.3. MD Simülasyonlarında Hesaplanan Temel Büyüklükler

Başarı ile tamamlanmış her simülasyon sistemin mikroskopik özelliklerini hesaplamada kullanılacak olan tüm bilgiyi içerir. Hesaplanması istenilen tüm bilgilerin (toplam enerji, basınç vs…) anlık değerlerini ve parçacık konumlarının, hızlarının ve parçacığa etkiyen kuvvetlerin zamana bağlılığını de içermekte olan bu bilgi zaman korelasyon fonksiyonlarının bulunmasında kullanılabilir. Ayrıca her bir parçacığın simülasyon boyunca aldığı yol kendiliğinden-difüzyon katsayısının bulunmasını sağlar.

4.3.1. Çiftler Dağılım Fonksiyonu ve Yapı Faktörü

Sıvı yapısını karakterize eden bu büyüklüklerin incelenmesine ilişkin hesaplama simülasyonun ilerleyişi esnasında ya da bitiminde yapılabilir. Yapısal büyüklükler arasındaki çiftler dağılım fonksiyonu g(r), aynı yoğunluk içine rasgele dağılmış olan atomik sistem içinde verilen bir atomdan r kadar uzakta bir başka atomun bulunma olasılığı olarak tanımlanır ve nötron ya da X-ışını saçılması deneyleri ile hakkında bilgi edinilebilmesi sıvı yapı teorileri üzerindeki merkezi önemi nedeniyle ilgi konusudur. g(r) simülasyon bulgularının kullanılmasına uygun olarak

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2}\left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r + r_i - r_j) \right\rangle$$

$$\approx V\left\langle \delta(r + r_1 - r_2 \right\rangle \tag{4.43}$$

şeklinde verilen ifadenin simülasyon sonucunda elde edilen atomik konumlar ve simülasyon kutusunun bir ayrıtının yarısını (L/2) geçmeyen uzaklıklar içinden her atoma en yakın atomların listesi çıkartılması ve normalize edilmesi ile hesaplanır. Yukarıdaki ifade tüm konfigürasyonlar üzerinden ortalamayı temsil eder.

İki bileşenli bir sistemde, i vej atomları için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{\rho^2 V}\left\langle N(N-1)\delta(r + r_{1i} - r_{2j})\right\rangle \tag{4.44}$$

şekilde tanımlanır. Bu ifadeyi moleküler yoğunluk ve sayısını elimine ederek çok bileşenli bir karışım için daha kullanışlı bir biçimde

$$g_{ij}(r) = V\left\langle \delta(r + r_{1i} - r_{2j})\right\rangle \tag{4.45}$$

yazılabilir. MD simülasyonları kısmi dağılım fonksiyonlarını $g_{ij}(r)$, doğrudan üretmektedir.

Sonuçların nötron kırınımı deneyleri ile karşılaştırılması için toplam (ortalama) çiftler dağılım fonksiyonu ikili alaşımdaki kısmi dağılım fonksiyonları, alaşımın mol kesri ve saf elementlerin nötron saçılma uzunlukları b_i cinsinden

$$g(r) = \frac{1}{\langle b\rangle^2}\left(c_i^2 b_i g_{ii}(r) + c_j^2 b_j g_{jj}(r) + 2c_i c_j b_i b_j g_{ij}(r)\right) \tag{4.46}$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır.

MD simülasyonu doğrudan statik yapı faktörü üretmemektedir. Bu nedenle Faber-Ziman kısmi statik yapı faktörleri (Faber 1972), simülasyon sonucu bulunan kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + 4\pi\rho\sqrt{c_i c_j}\int_0^\infty \left(g_{ij}(r) - 1\right)\frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \tag{4.47}$$

şeklindeki Fourier dönüşümü yapılarak elde edilir.

4.3.2. Koordinasyon Sayısı

Pratikte g(r) den hesaplanan iki nicelik bulunmaktadır: radyal dağılım fonksiyonu ve RDF(r) ve r_o ile r_1 arasındaki ortalama atom sayısı olan koordinasyon sayısı N_c

$$RDF(r) = 4\pi r^2 g(r) \tag{4.48}$$

$$N_C = \frac{N}{V}\int_{r_0}^{r_1} RDF(r)dr \tag{4.49}$$

ile verilir. Koordinasyon sayısı genelde kristal olmayan materyallerin yapısal özelliklerini açıklamak için kullanılır. Atomik titreşimlerin doğasından dolayı bu konu katı kristaller ile karşılaştırıldıklarında sıvılarda bazı belirsizlikler göstermektedir. Sıvı yapılarda koordinasyon sayısı en yakın komşu atomların sayısını göstermektedir. Metallerdeki ergimiş hacim değişikliği küçük olduğundan sıvı durumunda en yakın komşu atomların koordinasyon sayısı kristal durumdakine yakındır. Bununla birlikte sıvılarda koordinasyon sayısının rastlantısal olarak kristaldeki koordinasyon sayıları ile uyuştuğu görülmektedir. Sıvı ve camsı gibi kristal olmayan sistemlerin yapısında önemli karakteristik rol oynayan koordinasyon sayısının uzun menzilde etkisini yitirir ve yapısal bilgi hakkında verdiği bilgi çok daha azalır. Literatürde sıvı sistemlerin koordinasyon sayısını bulmak için yapılmış pek çok çalışma mevcuttur.

4.3.3. Öz-Difüzyon

Serbest parçacık bölgesi $q_1 \rangle\rangle 1$ ve $\omega\tau \rangle\rangle 1$ şartı ile karakterize edilir ve sırasıyla $\tau \to 0$ ve $t \to 0$ durumlarına karşılık gelir. Bu bölgede akışkanın parçacıkları serbestmiş gibi hareket ederler. İdeal gazdaki gibi parçacıkların konumlarının birbirinden bağımsız olması nedeni ile S(q,w) dinamik yapı faktörünü uygun bir ifade ile hesaplamak kolaydır. Çok küçük q değerlerinde, hidrodinamik rejime yaklaşılır. Bu rejimde termodinamik denge çok sık çarpışmalar ile oluşur. Bu durum yukarıda ele alınan serbest parçacık limitinin zıttıdır. Difüzyon, sistemdeki parçacıkların hareketi ile

oluşur ve dışarıdan müdahale olmaksızın düzgün dağılmamış yoğunluğun akı ile düzgün dağılması sürecidir. Difüze olan parçacık türünün sistemdeki diğer parçacıklara özdeş olduğu durumda hedef parçacıkların diğerleri arasındaki difüzyonu *öz-difüzyon* olarak bilinir. MD simülasyonlarında difüzyon, simülasyon çalışması süresince oluşturulan ve içerisinde atomik iz bilgisini barındıran konum ve hızlardan elde edilebilir. Tek bileşenli ve üç boyutlu sıvının difüzyon katsayısı da sıvıdaki referans parçacığının kare ortalama yer değiştirmesine bağlı olarak

$$D = \frac{1}{6t} \lim_{t \to \infty} \left\langle r^2(t) \right\rangle \tag{4.54}$$

bağıntısı yazılabilir. Ayrıca yine atomik konumlara dolaylı bağlı olarak difüzyon katsayısı

$$D = \frac{k_B T}{M} \int Z(t) dt \tag{4.55}$$

Şeklinde hesaplanabilir. Burada M atomik kütle, k_B Boltzmann sabitidir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde farklı boyuttaki Ag nanoparçacıkları için Mishin, Doyama ve Sutton-Chen potansiyelleri kullanılarak yapılan moleküler dinamik çalışmaları ile elde edilen yapısal sonuçlar çiftler dağılım fonksiyonları ve yapı faktörleri verilmektedir. Ayrıca Kuantum Sutton-Chen (Q-SC) potansiyeli ve MD ile elde edilir. Ortalama enerjiyi ve self difüzyon dağılımı sunulmaktadır.

Nanoparçacıkların boyuta bağlı ergime sıcaklığının hesaplanabilmesi için ele alınan teorik modellerden sıvı damlası modeli ile hesaplanan T_m (ergime sıcaklığı) ve MD hesaplamalar sonucunda yarıçapın tersine bağlı grafik verilmektedir

5.1. Moleküler Dinamik Simülasyon Hesaplamalarında Kullanılan Örgü Geometrileri

Ag elementinin birim hücrelerini oluşturmak için kullanılan sayısal veriler ve bu metal için simülasyondan elde edilen 0 K deki ve radyal dağılım fonksiyonu g(r)'nin elde edildiği sıcaklıklardaki örgünün şekli verilmiştir.

Tablo 5.1 Ag için kübik yapının a b ve c sabitleri

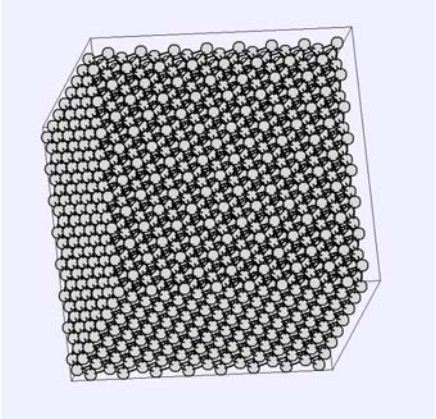
a (A^0)	b(A^0)	c(A^0)
4,09	4,09	4,09

Tablo 5.2 Ag için birim hücredeki örgü vektörleri (A^0)

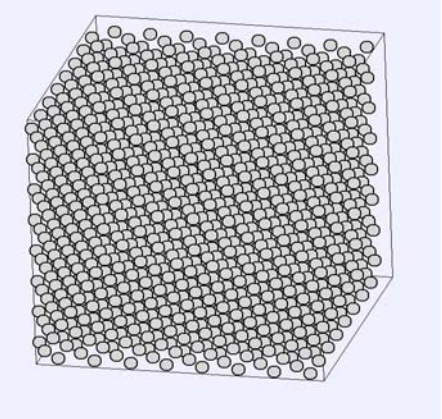
4,09	0	0
0	4,09	0
0	0	4,09

Tablo 5.3 birim hücredeki x,y,z koordinatları

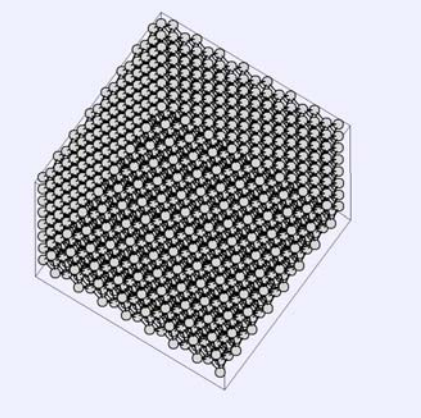
0	0	0
0,5	0,5	0,5



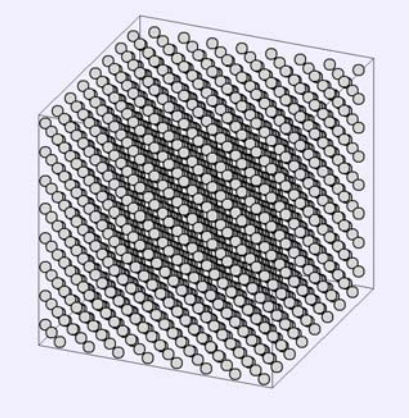
0K



1273K



0K



1273K

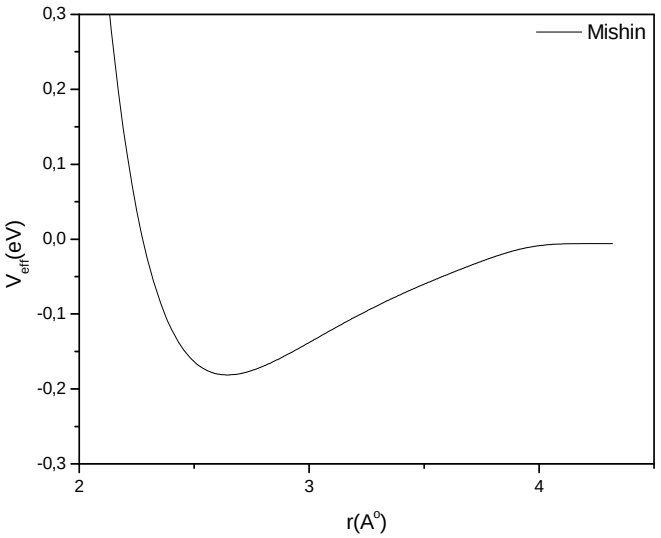
Şekil 5.1 MD hesaplamalarında atomların yerleşimi

Tablo 5.4 Bu çalışmada kullanılan atom sayıları ve onlara karşılık gelen nanoparçacık çapları

Atom Sayısı	D(nm)	d (yarıçapı)
244	2	1
500	2,53	1,265
1372	3,55	1,775
2048	4,06	2,03
3825	5,00	2,5
5324	5,58	2,79
8404	6,50	3,25
10976	7,11	3,55
15669	8	4

5.2 Mishin Gömülü Atom Metodu Potansiyeli

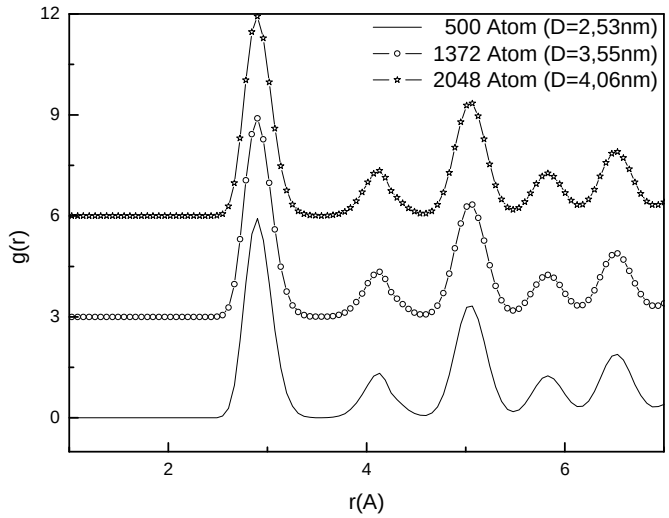
Mishin gömülü atom metodu potansiyeli parametre seti kullananılarak sıvı fcc geçiş metallerinden Ag için hesaplanan atomlararası etkin çiftler potansiyelleri Şekil 5.2'de verilmektedir. Mishin Gömülü Atom Metodunun potansiyel parametreleri Tablo 5.6' de verilmiştir. Mishin Potansiyelini kullanarak MD simülasyonu ile ergime noktası civarında çiftler dağılım fonksiyonları ve statik yapı faktörleri hesaplanmış ve çıkan sonuçlarla Waseda sonuçlarını karşılaştırdık. Ag için bulduğumuz çiftler dağılım fonksiyonları karşılaştırdığımız Waseda sonuçları ile iyi uyum sağlamıştır.



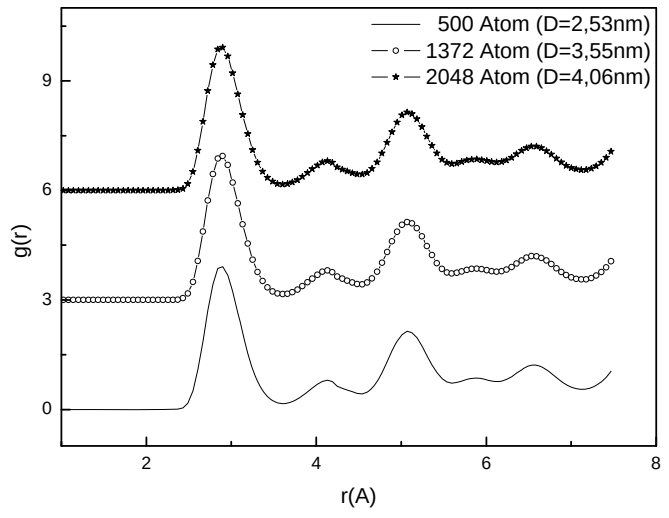
Şekil 5.2 Ag için Mishin gömülü atom potansiyeli

Tablo 5.5. Ag için Mishin Gömülü Atom Metodu potansiyel parametreleri

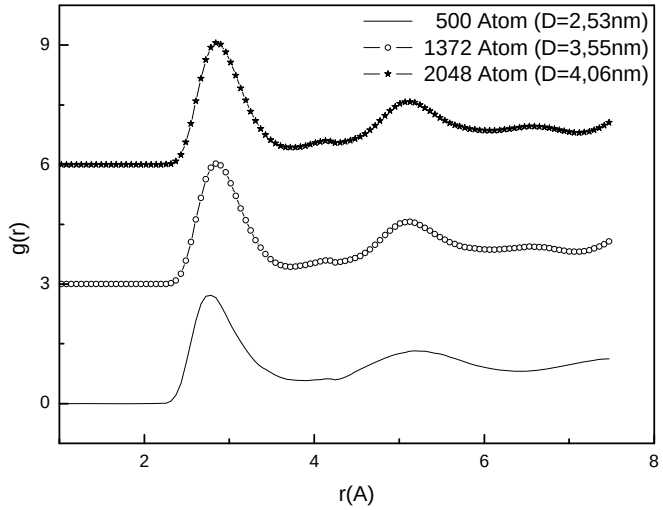
Kısaltmalar	Ag
$r_c(A^o)$	5.39700
$h(A^o)$	0.10037
E_1(ev)	1.93760×10^{2}
E_2(ev)	6.59288×10^{-3}
$r_0^{(1)}(A^o)$	0.82315
$r_0^{(2)}(A^o)$	4.46867
$\alpha_1(\overset{o}{A}^{-1})$	2.98470
$\alpha_2(\overset{o}{A}^{-1})$	1.54927
$\delta(A^o)$	0.39225×10^{-2}
$r_s^{(1)}(A^o)$	2.24000
$r_s^{(2)}(A^o)$	1.80000
$r_s^{(3)}(A^o)$	1.20000
$S_1(ev/A^{o\,4})$	4.00000
$S_2(ev/A^{o\,4})$	40.00000
$S_3(ev/A^{o\,4})$	1.15×10^{3}
A	4.09
$\beta_1(A^{o\,-2})$	0.17394
$\beta_2(A^{o\,-2})$	535.661
$r_0^{(3)}(A^o)$	-2.19885
$r_0^{(4)}(A^o)$	-261.984
q_1(ev)	-1.27775
q_2(ev)	-0.86074
q_3(ev)	1.78804
q_4(ev)	2.97571
Q_1	0.40000
Q_2	0.30000
F_0(ev)	-3.09915
F_2(ev)	1.14953



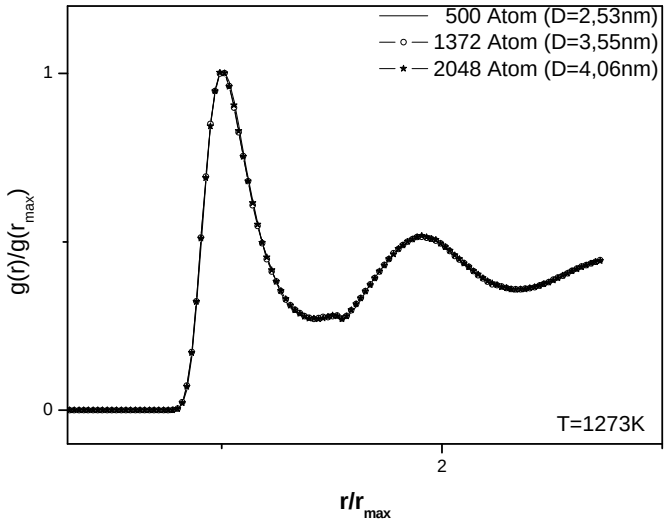
Şekil 5.3 Mishin Potansiyeli kullanılarak 300K' de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



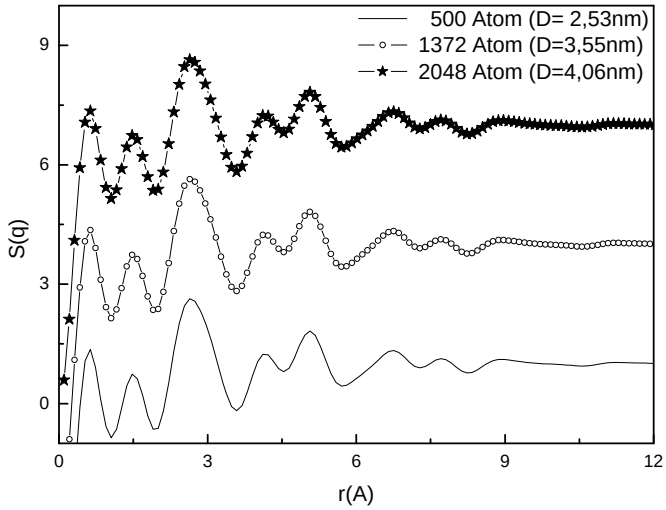
Şekil 5.4 Mishin Potansiyeli kullanılarak 600K' de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



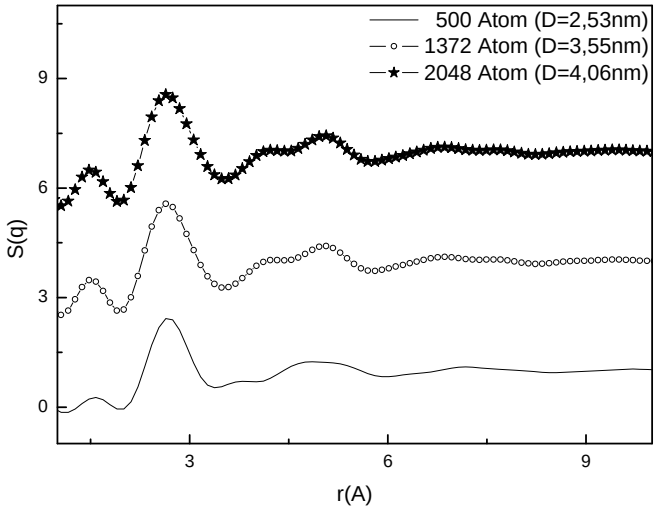
Şekil 5.5 Mishin Potansiyeli kullanılarak 900K' de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



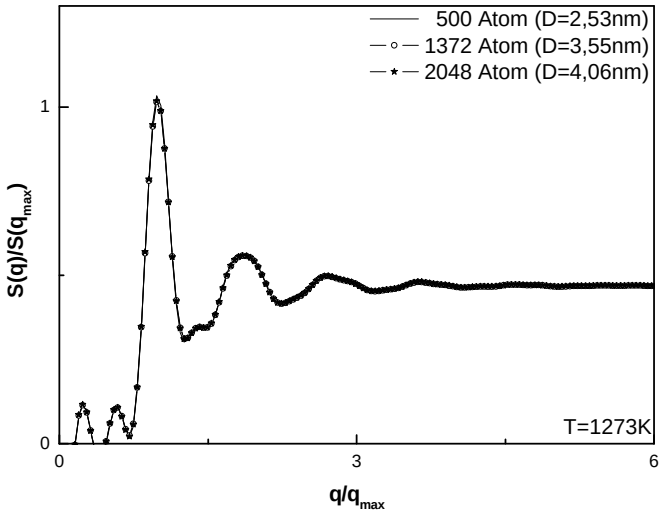
Şekil 5.6 Mishin Potansiyeli kullanılarak 1273K' de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



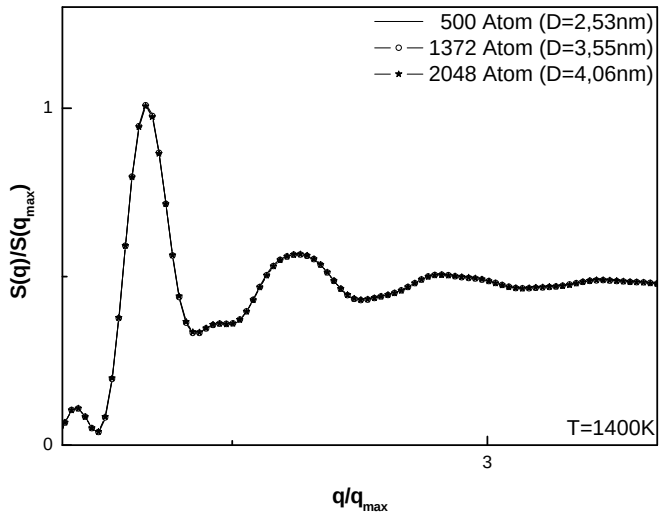
Şekil 5.7 Mishin Potansiyeli kullanılarak 600K' de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



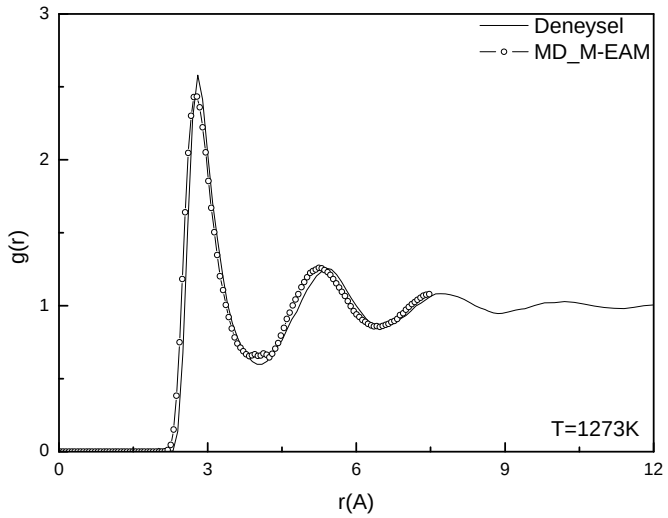
Şekil 5.8 Mishin Potansiyeli kullanılarak 900K' de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



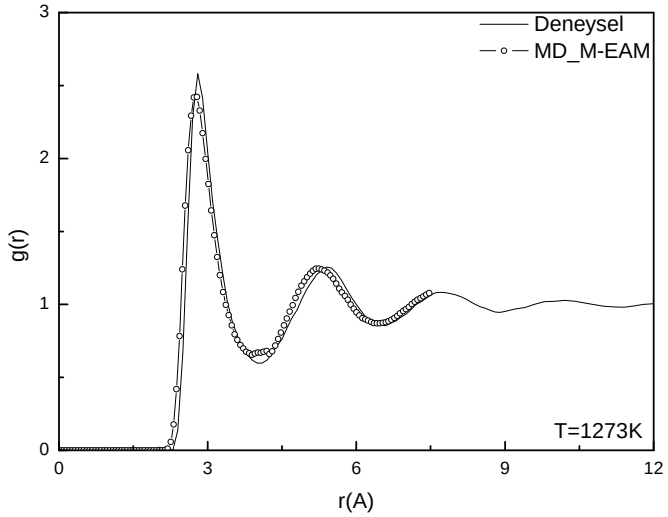
Şekil 5.9 Mishin Potansiyeli kullanılarak 1273K' de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



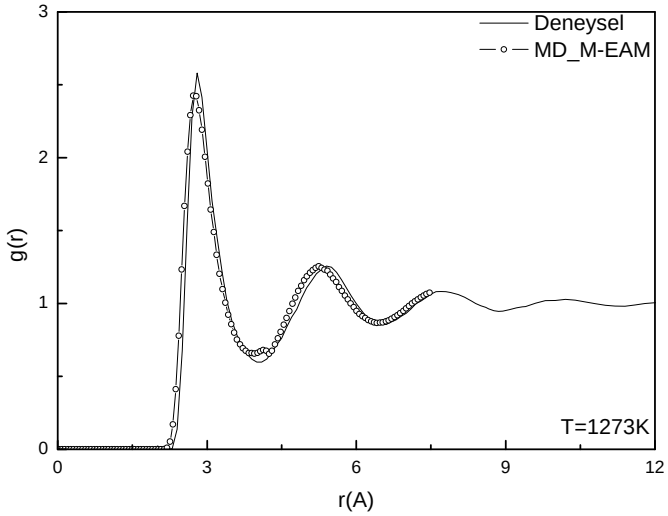
Şekil 5.10 Mishin Potansiyeli kullanılarak 1400K' de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



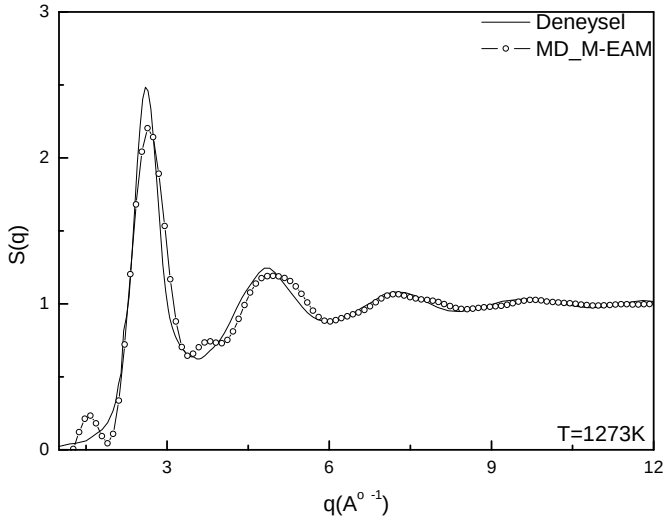
Şekil 5.11 1273K'de 500 atom için M-EAM ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu



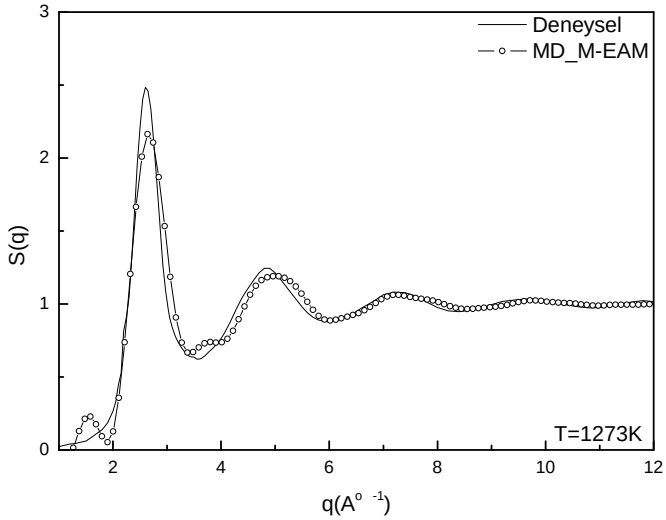
Şekil 5.12 1273K'de 1372 atom için M-EAM ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu



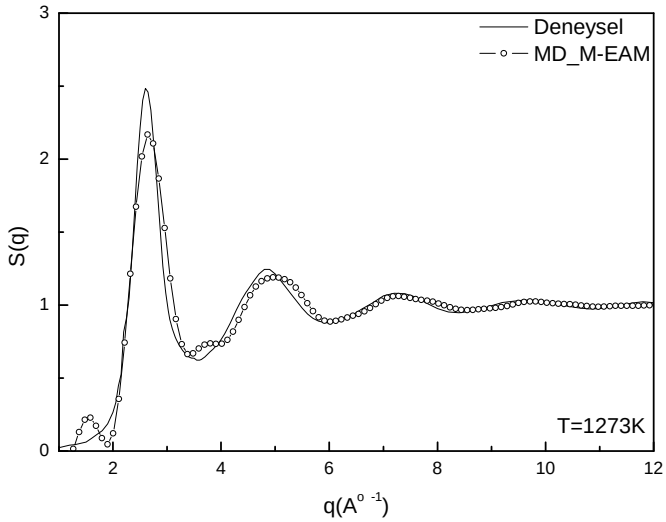
Şekil 5.13 1273K'de 2048 atom için M-EAM ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu



Şekil 5.14 1273K'de 500 atom için M-EAM ile elde edilen S(q) yapı faktörü



Şekil 5.15 1273K'de 1372 atom için M-EAM ile elde edilen S(q) yapı faktörü



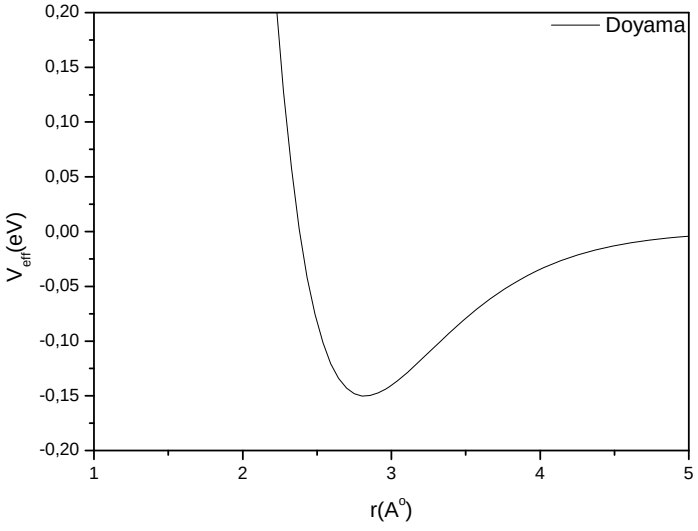
Şekil 5.16 1273K'de 2048 atom için M-EAM ile elde edilen S(q) yapı faktörü

5.3 Doyama Gömülü Atom Metodu Potansiyeli

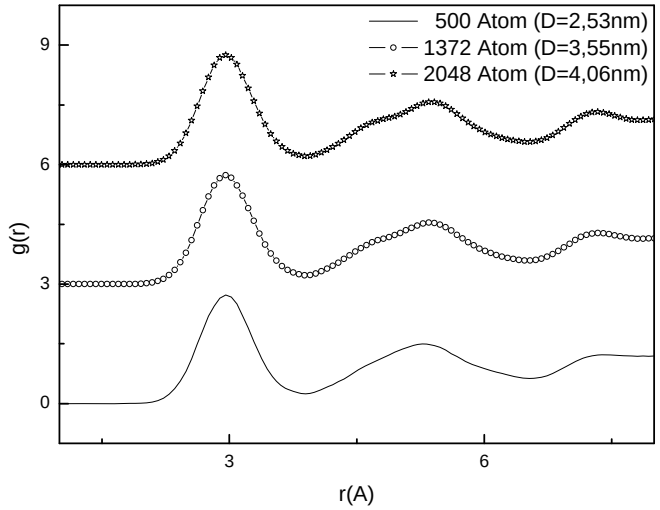
Doyama ve arkadaşlarının öne sürmüş oldukları GAM potansiyel fonksiyonları kullanılarak sıvı FCC geçiş metallerinden Ag için ergime noktası civarında çiftler dağılım fonksiyonu ve statik yapı faktörleri hesaplanmıştır. Çıkan sonuçlar ergime noktası civarında Waseda(1980) sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların uyumlu olmadığı gözlenmiştir. Doyama için kullanılan parametreler Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.6 Ag için Doyama GAM potansiyel parametreleri

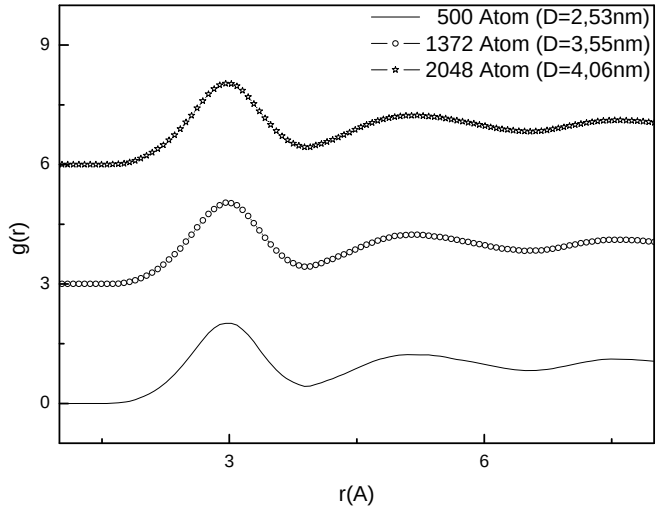
	$A_1(ev/\overset{o}{A}^2)$	$A_2(\overset{o}{A}^{-2})$	$C_1(\overset{o}{A}^{-1})$	$C_2(\overset{o}{A}^{-1})$	D(ev)	$r_{c_1}(A^o)$	$r_{c_2}(A^o)$	$r_c(A^o)$
Ag	6263.19144	0.79481	8.576395	1.84195	0.915065	5.67	7.14	4.31



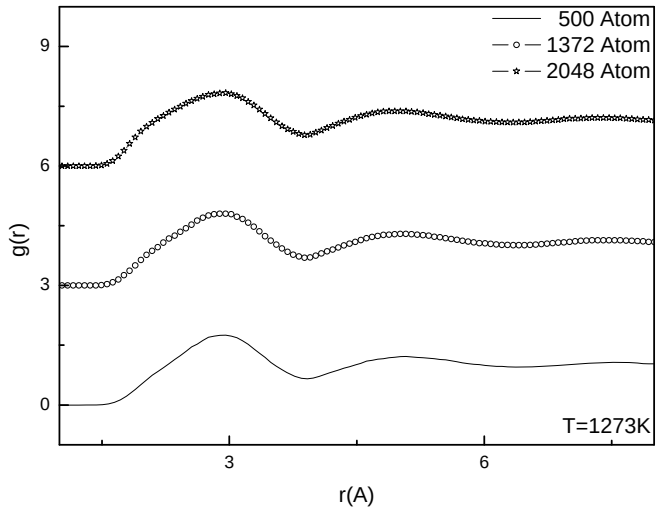
Şekil 5.17 Ag için Doyama Gömülü Atom Potansiyeli



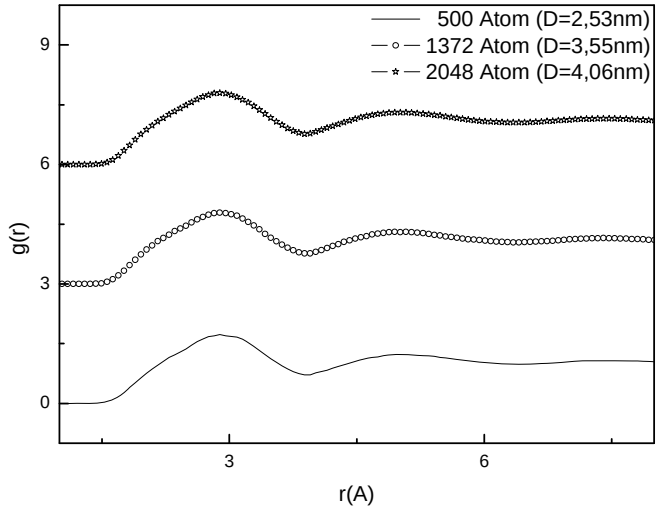
Şekil 5.18 Farklı boyuttaki nanoparçacık için Doyama Potansiyeli kullanılarak 600K' de elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



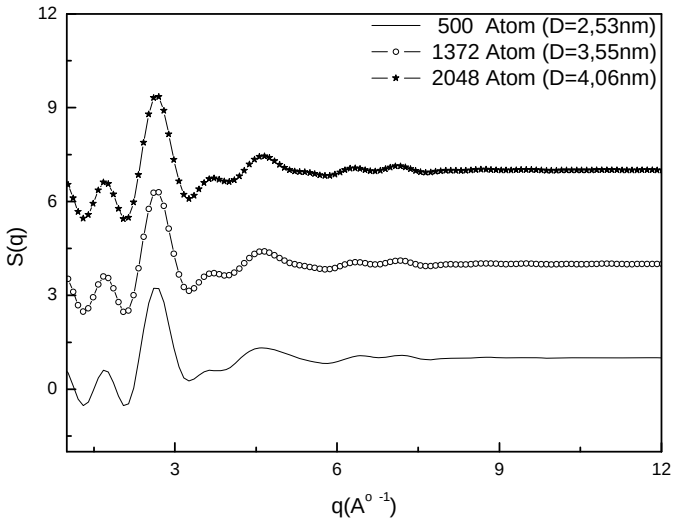
Şekil 5.19 Farklı boyuttaki nanoparçacık için Doyama Potansiyeli kullanılarak 900K'de elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



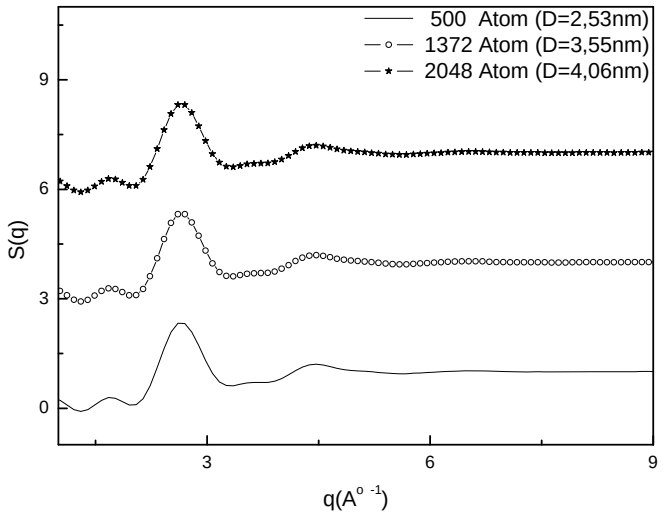
Şekil 5.20 Farklı boyuttaki nanoparçacık için Doyama Potansiyeli kullanılarak 1273K' de elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



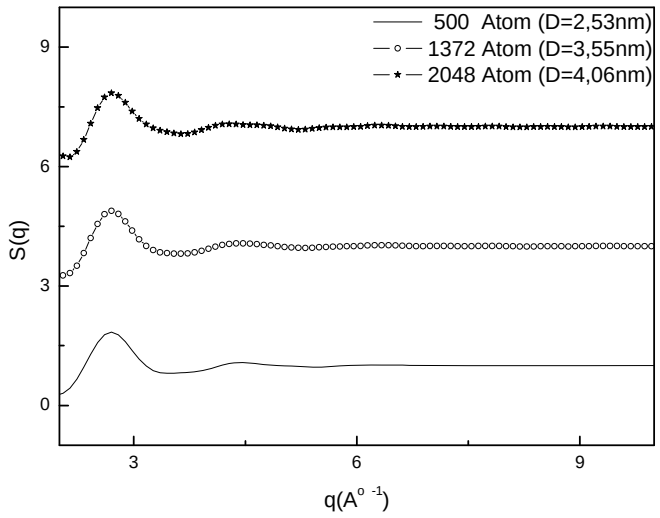
Şekil 5.21 Farklı boyuttaki nanoparçacık için Doyama Potansiyeli kullanılarak 1400K'de elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



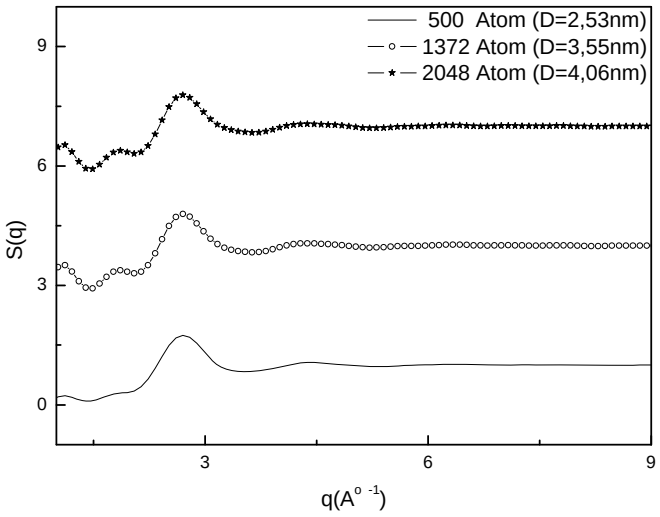
Şekil 5.22 Doyama Potansiyeli kullanılarak 600K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



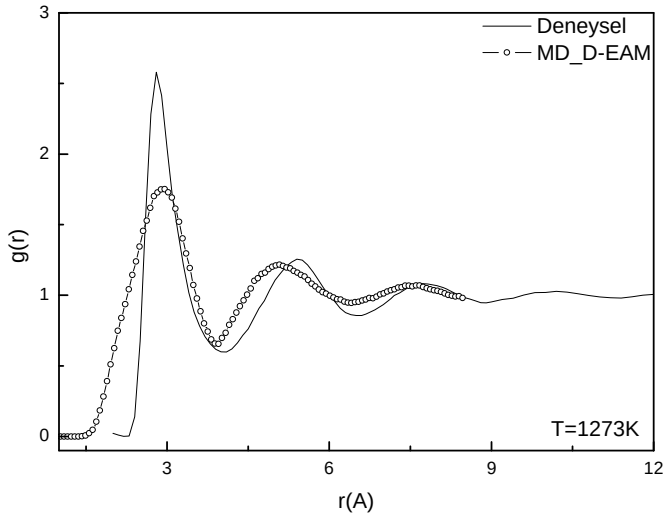
Şekil 5.23 Doyama Potansiyeli kullanılarak 900K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



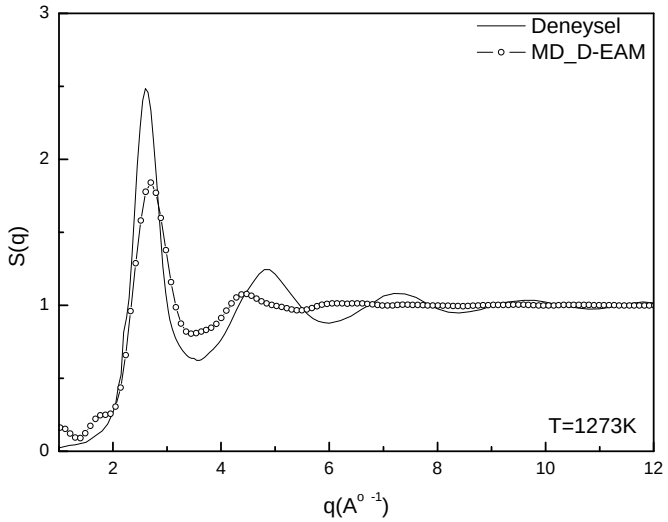
Şekil 5.24 Doyama Potansiyeli kullanılarak 1273K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



Şekil 5.25 Doyama Potansiyeli kullanılarak 1400K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



Şekil 5.26 1273K'de 500 atom için D-EAM ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu



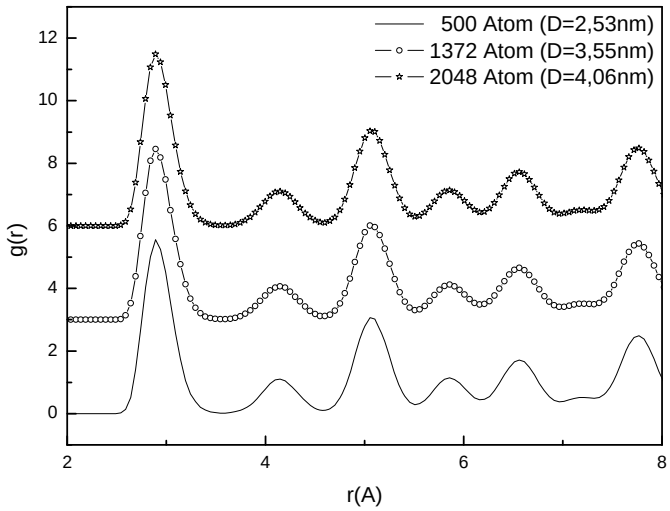
Şekil 5.27 1273K'de 500 atom için D-EAM ile hesaplanan S(q) yapı faktörü

5.4 Sutton-Chen Potansiyeli

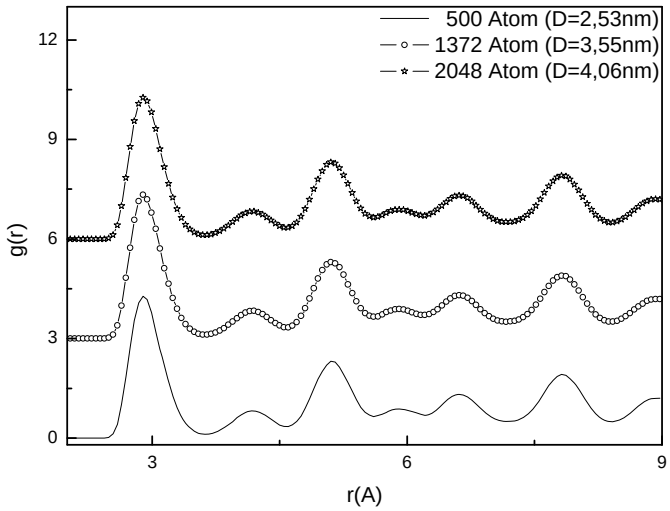
Sutton-Chen potansiyeli uzun menzilli Finnis-Sinclair tipinde bir GAM potansiyelidir. Sıvıhal özellikleri kullanılarak elde edilen çiftler potansiyelleri içinde en uzun menzilli olanıdır. Ag için kullanılan Sutton-Chen paramatreleri tablo 5.3'de verilmiştir. Burada Sutton-Chen potansiyelini kullanarak çiftler dağılım fonksiyonu ve statik yapı faktörlerini inceledik. Bulduğumuz dataları Waseda (1980) deneysel dataları ile karşılaştırdık. Sonuçlarda Sutton-Chen potansiyelinin Ag' ergime sıcaklığından yaklaşık 250K daha geç eridiğini gözlemledik ve Waseda'nın datalarıyla karşılaştırdık. Waseda'nın 1273K'deki dataları ile bizim 1500K'deki datalarımız uyumluluk gösteriyor.

Tablo 5.7 Sutton-Chen parametreleri

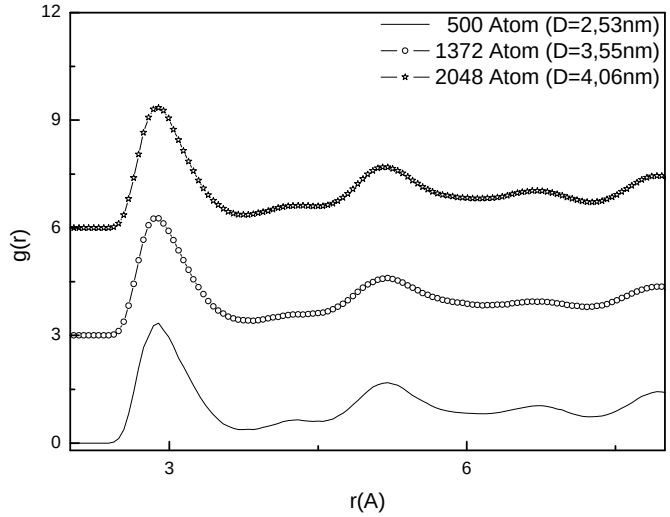
	n	m	ε	a	c
Ag	12	6	0.0025415	4.0863	144.410



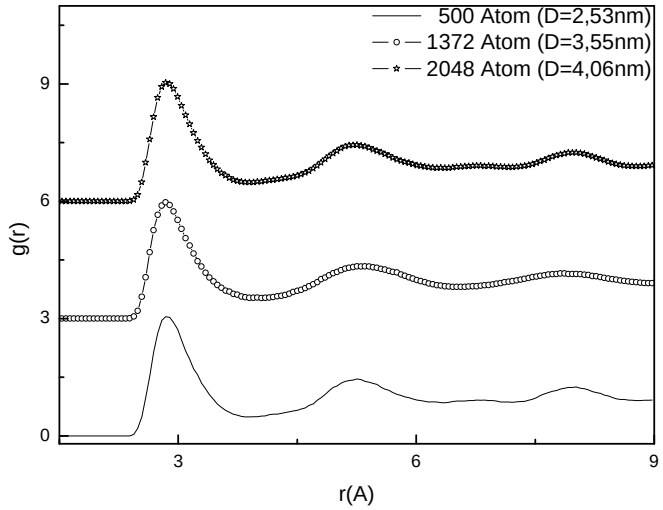
Şekil 5.28 Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 600K' de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



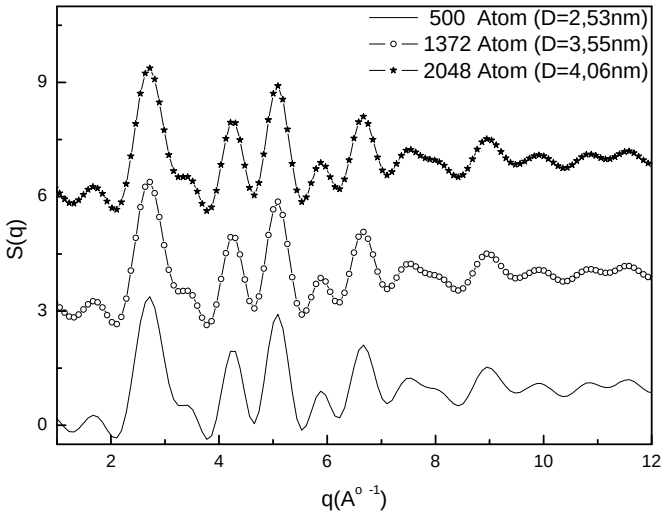
Şekil 5.29 Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 900K' de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



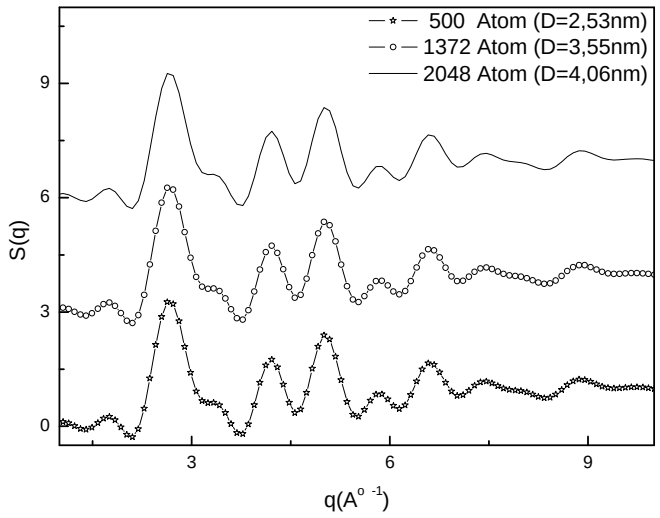
Şekil 5.30 Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 1273K' de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



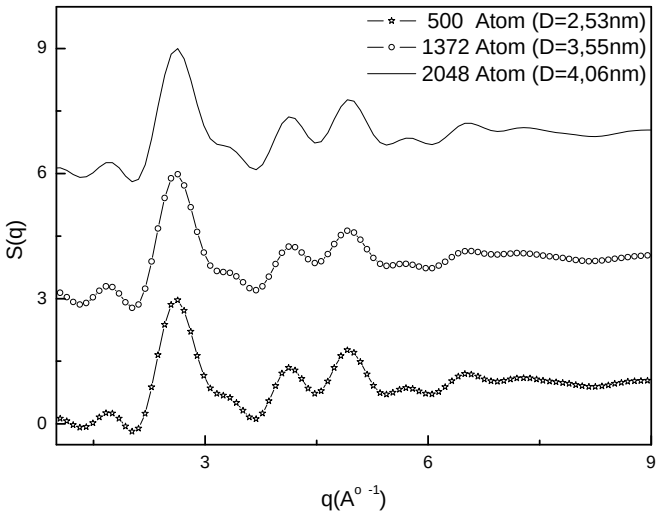
Şekil 5.31 Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 1400K' de MD Simülasyonu ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu



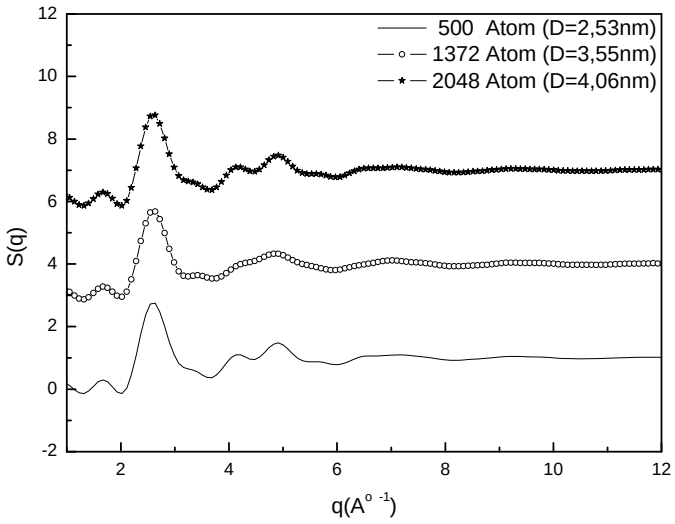
Şekil 5.32 Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 600K' de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



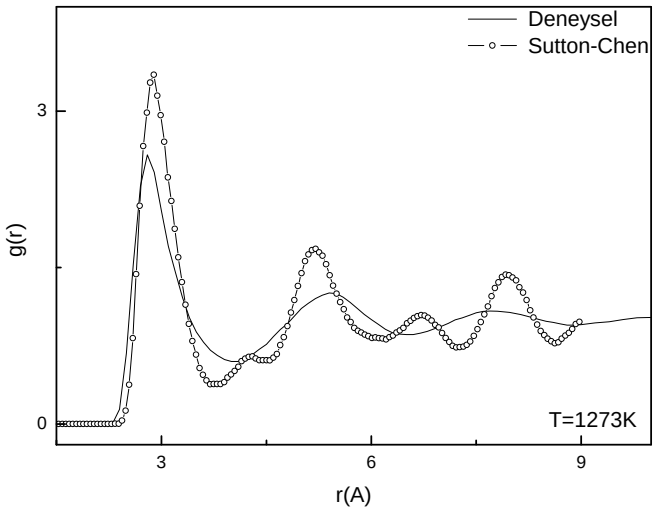
Şekil 5.33 Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 900K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



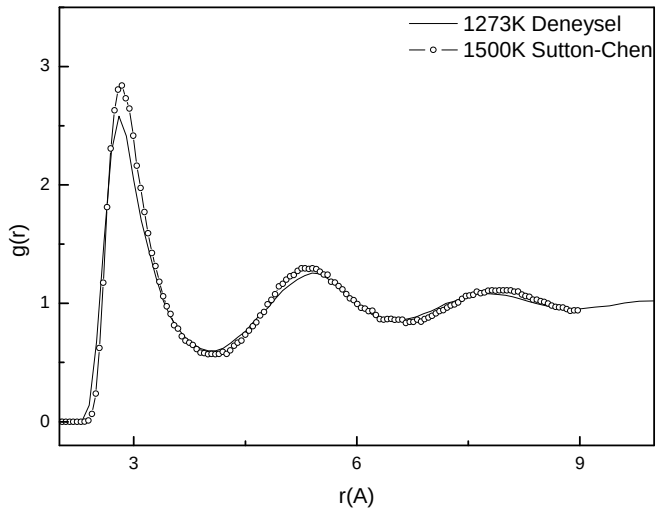
Şekil 5.34 Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 1273K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



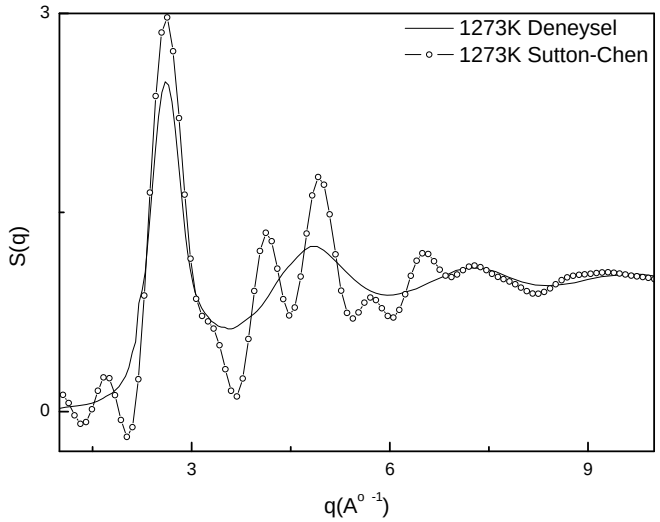
Şekil 5.35 Sutton-Chen Potansiyeli kullanılarak 1273K'de MD Simülasyonu ile elde edilen statik yapı faktörü



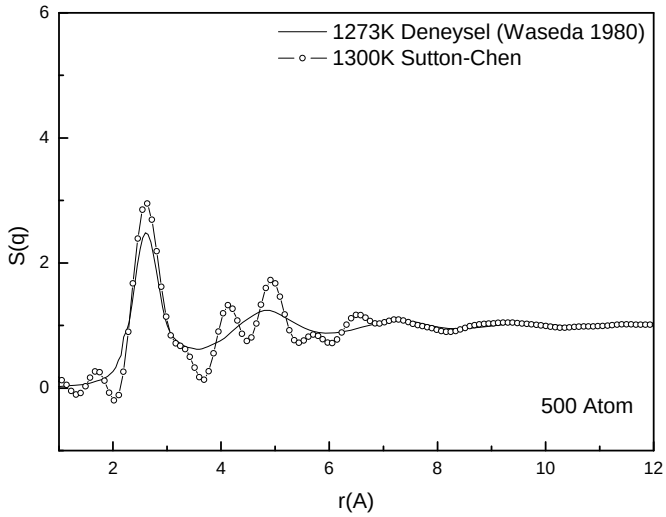
Şekil 5.36 1273K'de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu



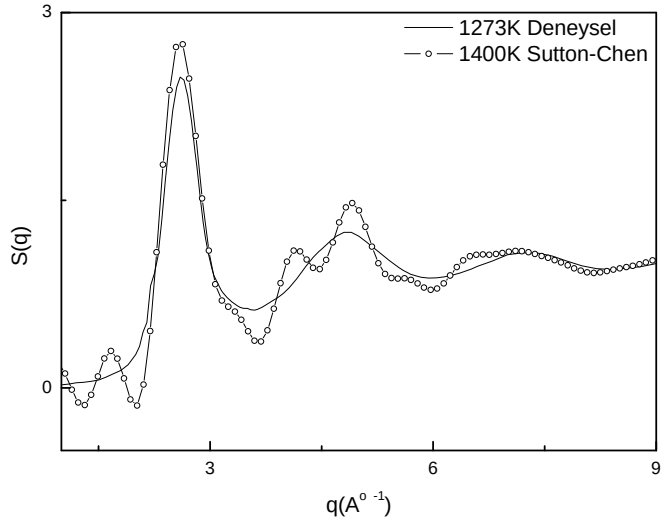
Şekil 5.37 1500K'de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan g(r) çiftler dağılım fonksiyonu



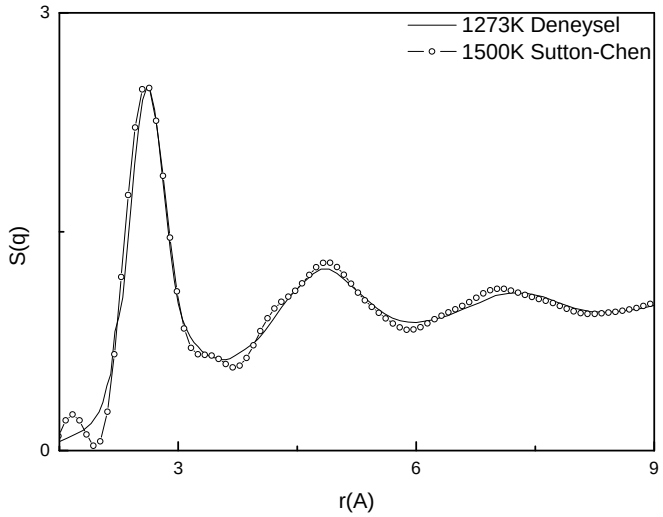
Şekil 5.38 1273K'de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan S(q) yapı faktörü



Şekil 5.39 1300K'de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan S(q) yapı faktörü



Şekil 5.40 1400K'de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan S(q) yapı faktörü



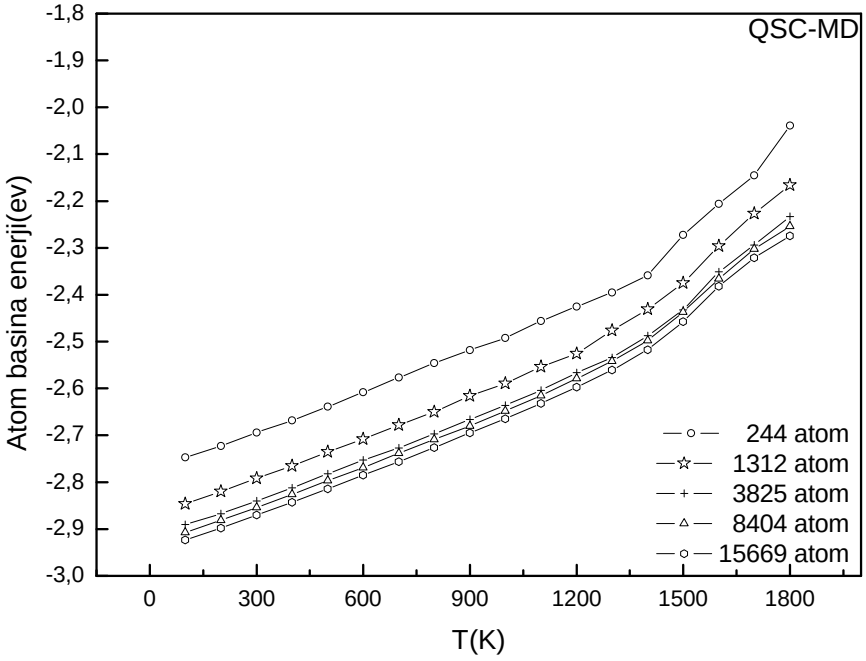
Şekil 5.41 1500K'de 500 atom için Sutton-Chen ile hesaplanan S(q) yapı faktörü

5.5 Kuantum Sutton-Chen Potansiyeli

Kuantum Sutton-Chen potansiyeli de Sutton-Chen potansiyeli uzun menzilli Finnis-Sinclair tipinde bir GAM potansiyelidir. Farklı olarak kuantum düzeltmesi yapılmıştır ve kullanılan parametreler değişmiştir. Tablo 5.8'de kuantum Sutton-Chen'de kullanılan parametreler verilmiştir. Kuantum Sutton-Chen potansiyeli ile Ag için farklı atom sayılarında enerji değerlerini bulup grafiğini çizdik.

Tablo 5.8 Kuantum Sutton-Chen Parametreleri

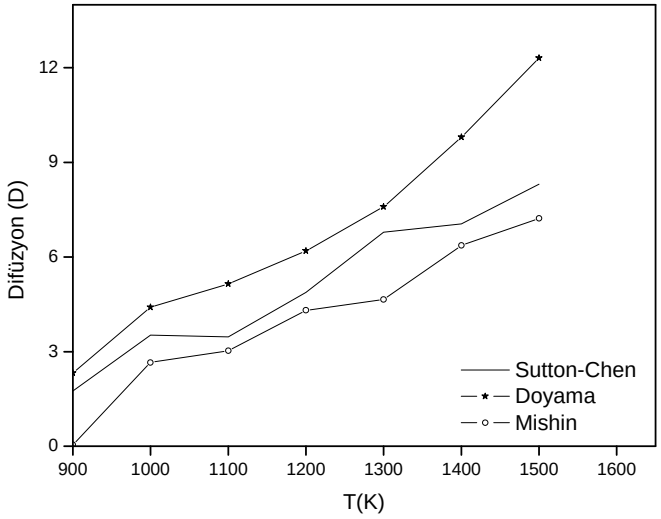
	n	m	ε	a	c
Ag	11	6	0.0040072	4.0691	94.948



Şekil 5.42 Farklı boyuttaki nanoparçacıklar için QSC-MD enerji hesaplamalarında elde edilen enerji değerlerinin karşılaştırılması

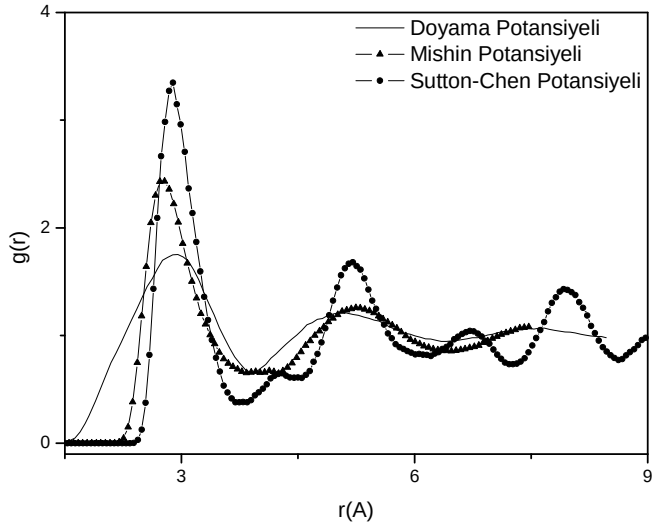
Tablo 5.9 500Atom için bütün potansiyellere karşılık gelen difüzyon değerleri

Sıcaklık	Sutton-Chen	Doyama	Mishin
100	$4{,}1970*10^{-3}$	0	4.1481E-04
200	$7{,}3074*10^{-3}$	9.5084E-03	0
300	$9{,}7565*10^{-3}$	2.5931E-02	2.5499E-03
400	$6{,}0887*10^{-3}$	0	1.2517E-02
500	$9{,}7886*10^{-4}$	7.5791E-02	2.4488E-02
600	$8{,}1384*10^{-2}$	6.6582E-02	6.0753E-03
700	$8{,}0205*10^{-4}$	7.3318E-02	3.2417E-02
800	$5{,}9668*10^{-2}$	1.1215E+00	1.3058E-02
900	1,7528	2.3235E+00	5.2555E-02
1000	3,5210	4.4106E+00	2.6544E+00
1100	3,4677	5.1511E+00	3.0301E+00
1200	4,8802	6.1989E+00	4.3086E+00
1300	6,7929	7.5912E+00	4.6508E+00
1400	7,0480	9.8037E+00	6.3674E+00
1500	8,3104	1.2311E+01	7.2248E+00

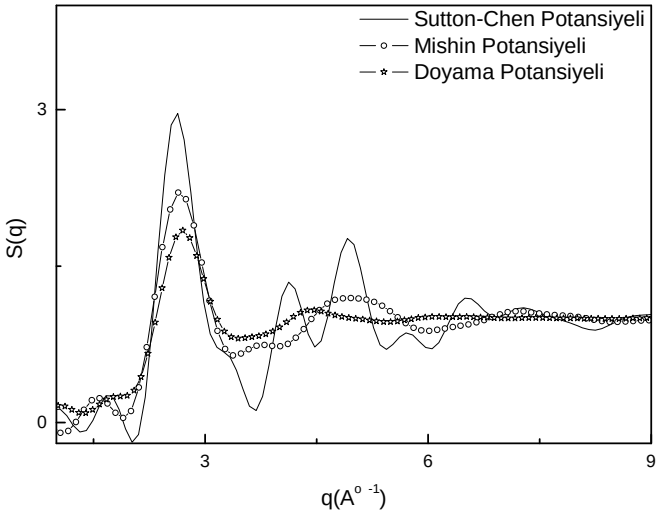


Şekil 5.43 500 atom için farklı potansiyeller ile elde edilen öz-difüzyon

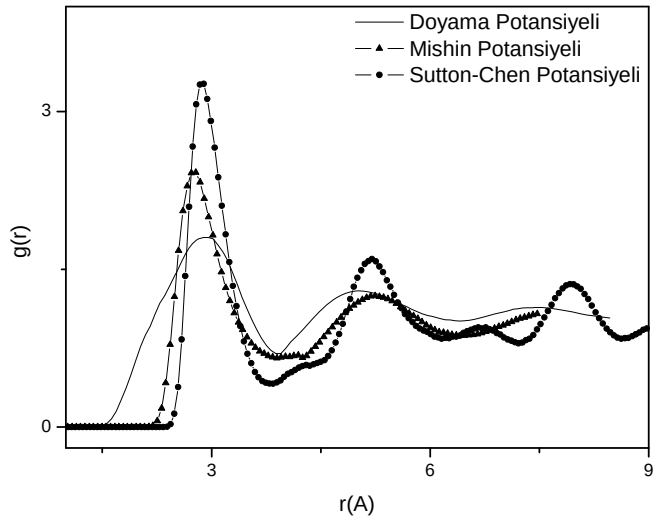
Bu kısımda farklı parçacık sayısı ve potansiyel için hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonu ve yapı faktörlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Her bir potansiyelin aynı parçacık sayısına sahip nanoparçacık için farklı ergime sıcaklığı verdiği bulunmuştur. Deneysel değer ile en uyumlu potansiyelin Ag nanoparçacıkları için QSC potansiyeli olduğu sonucuna varılmıştır.



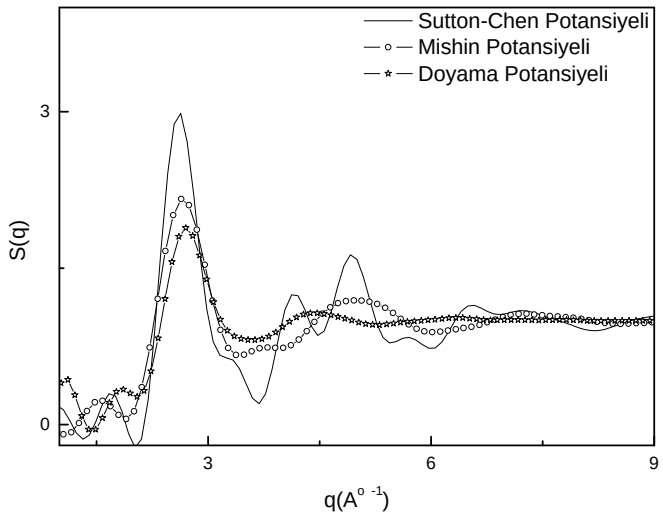
Şekil 5.44 500 atom için 1273 K'de farklı atomlararası potansiyelleri için g(r) dağılım fonksiyonu



Şekil 5.45 500 atom için 1273 K'de farklı atomlararası potansiyelleri için S(q) yapı faktörü



Şekil 5.46 1372 atom için 1273 K'de farklı atomlararası potansiyelleri için g(r) dağılım fonksiyonu

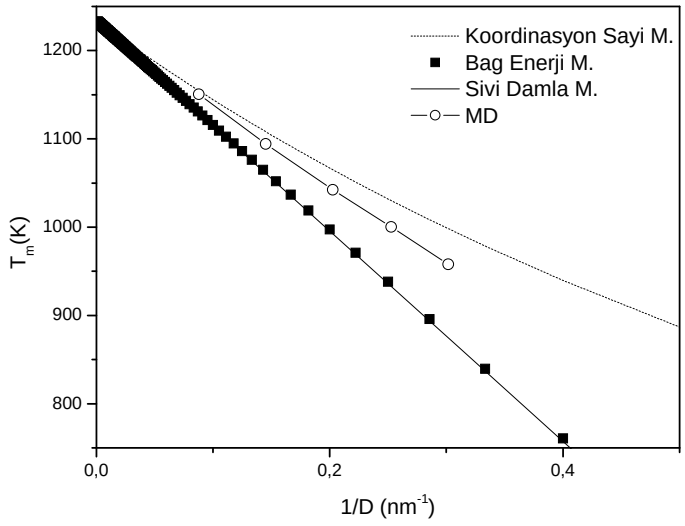


Şekil 5.47 1372 atom için 1273 K'de farklı atomlararası potansiyelleri için S(q) yapı faktörü

5.6 Farklı sayıdaki Nanoparçacıklar İçin Ergime Sıcaklığı T_m 'nin Hesaplanması

Bu tezde çalışılan farklı sayıdaki Ag nanoparçacıkların Tablo 5.4.'de verilen nanoparçacık çapları kullanılarak 2. Bölümde verilen termodinamik modeller T_m hesaplanmıştır. Sıvı damlası modeli için (2.31) denklemi, Ortalama koordinasyon sayı modeli için (2.21) ve (2.22) denklemleri, Bağ enerji modeli için (2.25) denklemi kullanılarak farklı çaptaki nanoparçacıkların ergime sıcaklığı hesaplanmış ve Şekil (5.48)'de 1/D'nin fonksiyonu olarak çizilmiştir.

Aynı çaptaki atom sayılarına karşılık gelen Kuantum Sutton-Chen potansiyeli kullanılarak bulunan ergime sıcaklıkları MD sonucu teorik model sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.48'de çizilmiştir.



Şekil 5.48 Farklı sayıdaki parçacıklar için hesaplanan T_m'in parçacığın çapının tersi ile değişimi

KAYNAKLAR

1. A. Safaei, M. Attarian Shandiz, S. Sanjabi, Z.H. Barber, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 216216.

2. Allen M. P., D. J. Tildesly, 1987, "Computer Simulation of Liquids",Clarendon Press, Oxford.

3. Balucani U., Zoppi M, 1994 ,"Dynamics of the Liquid State", Oxford University Press.

4. B Pluis, D Frenkel and J F Van der Veen, Surf. Sci. 239, 282 (1990)

5. C R M Wronski, Br. J. Appl. Phys. 18, 1731 (1967)

6. Dalgıç S. Ş. , Dalgıç S.ve Dömekeli Ü. Structure properties of liquid fcc transition metals using the embedded atom method potential, Romanian conference on advanced materials, 2003, Romanya. Daw M. S. ve Baskes M. I. Phys. Rev. Lett. 50: 1285, 1983.

7. Dalgıç S. S. , Nanoparticles

8. Daw M.S., S.M. Foiles, M.I. Baskes, 1993, "The embedding-atom method: A review of theory and applications", Mater. Sci. Rep. 10, 251–310

9. Doyama M. ve Kagure Y. Compt. Mater. Sci. 14: 80,1999.

10. Finnis, M.W., and Sinclair, J.E. 1984. A simple empirical N-body potential for transition metals. Phil. Mag. A, 50, 45-55.

11. Finnis M. W. ve Sinclair J. E. Phil. Mag. A 50: 45,1984.

12. Haile, J. M., 1992. Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods. John Wiley and Sons, Inc. Canada

13. Iıda T., Guthrie R. I. L. The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon

14. J H Evans and D J Mazey, J. Phys. F15, L1 (1985)

15. K F Peters, Y-W Chung and J B Cohen, Appl. Phys. Lett. 71, 2391 (1997)

16. K J Hanszen, Z. Phys. 157, 523 (1960)

17. K K NANDA, Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model

18. Kittel C. Introduction to Solid State Physics, 4. Baskı, Wiley, New York, 1971

19. M. Attarian Shandiza, A. Safaeia, S. Sanjabia,_, Z.H. Barberb, Modeling size dependence of melting temperature of metallic nanoparticles, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1396–1399,

20. M. Attarian Shandiza, A. Safaeia, S. Sanjabia,_, Z.H. Barberb, Modeling the cohesive energy and melting point of nanoparticles by their average coordination number, Solid State Communications 145 (2008) 432–437

21. P Pawlow, Z. Phys. Chem. 65, 1 (1909); 65, 545 (1909)

22. Ph Buffat and J-P Borel, Phys. Rev. A13, 2287 (1976)

23. P R Couchman and W A Jesser, Nature (London) 269, 481 (1977)

24. Q. Jiang, S. Zhang, M. Zhao, Size-dependent melting point of noble metals, Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 225–227

25. Rapaport, D.C., 2002. The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge Univ. Press, U.K.

26. R R Vanfleet and J M Mochel, Surf. Sci. 341, 40 (1995)

27. S C Hendy, Nanotechnol. 18, 175703 (2007)

28. Sutton, A.P., Chen, J., 1990. Long-Range Finnis-Sinclair potentials, Phil. Mag. Lett., 61, 139-146.

29. T P Martin, U Naher, H Schaber and U Zimmermann, J. Chem. Phys. 100, 2322 (1994)

30. Verlet, L., 1967. Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, Physical Rev., 159, 98-103

31. V P Skripov, V P Koverda and V N Skokov, Phys. Status Solidi A66, 109 (1981)

32. Wangyu Hua , Shifang Xiao, Jianyu Yang, and Zhi Zhang, Melting evolution and diffusion behavior of vanadium nanoparticles**,** Eur. Phys. J. B 45, 547–554 (2005)

33. W.H. Qi, M.P. Wang, Q.H. Liu, J. Mater. Sci. 40 (2005) 2737

34. W.H. Qi a,b,*, M.P. Wang b, M. Zhou a, X.Q. Shen a, X.F. Zhang c, Modeling cohesive energy and melting temperature of nanocrystals, Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 851–855

35. Yoshitaka Kimura,_ Yue Qi, Tahir C_a_g_n, and William A. Goddard , The Quantum Sutton-Chen Many-Body Potential for Properties of fcc Metals, caltechASCI/2000.003

ÖZGEÇMİŞ

6 Mart 1984 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlkokulu Mithatpaşa İlkokulu'nda Orta okulu Rami Ortaokulu'nda ve lise öğrenimini Otakçılar Lisesinde tamamladı. Eylül 2000'de Trakya Üniversitesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimime başladı ve Temmuz 2005'de mezun oldu. Eylül 2005'de Mithatpaşa İlköğretimde Fenbilgisi vekil Öğretmenliğine Kasım 2005'de Şifre Dershanesinde Fizik Öğretmenliği yaptı. Eylül 2006 tarihinde Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimime başladı.