T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO BİYOMATERYALLERİN ATOMİK SİMÜLASYON METODLARI İLE İNCELENMESİ

Vildan GÜDER

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ

EDİRNE – 2017

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO BİOMATERYALLERİN ATOMİK SİMÜLASYON METODLARI İLE İNCELENMESİ

VİLDAN GÜDER

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SERAP ŞENTÜRK DALGIÇ

EDİRNE-2017

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

14 /06/ 2017

Vildan GÜDER



T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....
Prof.Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans/Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

.....
Prof. Dr. Şevket Erol OKAN
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca (tarafımızca) okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Doktora tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):	İmza
Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ	.....
Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ	.....
Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA	.....
Prof. Dr. Nesrin BEYNEK	.....
Yrd. Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL	.....

Tarih: 14./06/2017

Scanned by CamScanner

Doktora Tezi

Nano Biyomateryallerin Atomik Simülasyon Metodları ile İncelenmesi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde, nano biyomateryellerin sıcaklık etkisi altında fiziksel, termodinamik ve yapısal özelliklerindeki büyüklük, şekil ve boyuta bağlı değişimler Atomik Simülasyon metodları ile incelendi. Farklı biyomateryel gruplarında yer alan ve biyoseramik grubuna giren Na_2O, K_2O, Grossular, Cordierite, Kyanite, Diopside, Pyrope, saf ve Cd^{+2} iyon katkılı Fluorapatite ve biyokompozit grubuna giren Bor Nitrür (BN) biyomateryelleri ile çalışıldı. Klasik Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon metodları literatürde yaygın olarak ele alınan Lennard Jones, Buckingham ve Harmonik model potansiyelleri ile birlikte kullanılarak bulk sistemlerinin yapısal optimizasyonu yapıldı. Ele alınan biyomateryellerin farklı geometrilere sahip içi dolu ve boş nanoparçacık, nanotel ve nanotüp şeklindeki nano boyuttaki sistemleri incelendi. Ayrıca, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak Na_2O ve Mg^{+2} katkılı Fluorapatite için atomik ve moleküler düzeyde yapı analizi yapıldı. Bulk ve nano yapı hesaplamaları, atomik simülasyon hesaplamalarının ve bu simulasyonlarda kullanılan atomlararası etkileşme potansiyellerinin yüksek sıcaklıktaki sistemlere transfer edilebilirliğini ve nano ölçekli uyarlamalarda başarılı bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi.

Yıl: 2017

Sayfa Sayısı: 193

Anahtar Kelimeler:Nano Biyomateryaller, Moleküler Dinamik Simülasyonu, Cd^{+2} ve Mg^{+2} katkılı FAP, Gaussian-PBE Metod

PhDThesis

Investigation of Nano Biomaterials by Atomic Simulation Methods

Trakya UniversityInstitute of Natural Sciences

Department. of Physics

ABSTRACT

In this thesis, the effects of temperature on the physical, thermodynamic and structural properties depending on size, shape of nano biomaterials were investigated by Atomic Simulation methods. Bioceramic group Na_2O, K_2O, Grossular, Cordierite, Kyanite, Diopside, Pyrope, pure and Cd^{+2} doped Fluorapatite and biocomposite group BN were studied. Structural optimization for bulk systems were menaged by Classical Molecular Dynamics (MD) Simulation methods in conjunction with Lennard Jones, Buckingham and Harmonic model potentials.The various nanoscale systems in different geometries which are nanowires, nanotubes, solid and hollow nanoparticles of biomaterialswere studied. In addition, the structural analysis at atomic and molecular levels was performed for Na_2O and Mg^{+2} doped Fluorapatite using Density Functional Theory. Bulk and nano structure calculations showed that the MD simulations and the interatomic interactions potentials used in present MD simulationscan be transferred to the systems at higher temperaturesand can be successfully used in nanoscale adaptations.

Year 2017

Number of Pages: 193

Keyword: Nano Biomaterials, Molecular Dynamics Simulations, Cd^{+2} and Mg^{+2} doped FAP, Gaussian-PBE Method

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam boyunca bilimsel katkıları ile bana destek olan, danışmanlığımı üstlenen ve beni sürekli motive edip yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ'a,

Altı aylık periyotlar içinde yapılan dönemlik savunma zamanlarında sabırla dinleyip, cesaretlendirdikleri için T.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Halide AKBAŞ, T.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç.Dr. Sedat ŞENGÜL'e

Savunma jürisinde yer alan ve her daim arkamdaki destekçim olduğunuhissettiğim T.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim öğretim üyesi Prof. Dr. Nesrin BEYNEK'e

Gaussian programı ve bilimsel katkıları ile bana destek olan Bozok Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA'ya

Her an yanımda olup, sevgilerini hiç eksik etmedikleri için sevgili eşim Burak GÜDER, annem Havva HÜNER'e ve oğullarım Doruk ve Melih GÜDER'e

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER vi
KISALTMALAR vii
TABLOLAR LİSTESİ ix
ŞEKİLLER LİSTESİ xii
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 6
MATERYAL VE METOD 6
2.1 Biyomateryaller 6
2.1.1 Biyoseramikler 6
2.1.2 Kompozitler 18
2.1.3 Nano Biyomateryaller 20
2.2 Atomik SimülasyonMetodları 26
2.2.1. Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon Metodu 26
2.2.1.a Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri 38
2.2.1.b Yapısal ve Termo-dinamik Özellikler 41
2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(DFT) 49

BÖLÜM 3 52
BULGULAR VE TARTIŞMA 52
3.1 Moleküler Dinamik Simülasyon Hesaplamaları 52
3.1.1 Na_2O Sistemi 52
3.1.1. a Bulk Na_2O Sistemi 52
3.1.1.b Nano Na_2O Sistemi 68
3.1.2 K_2O Sistemi 95
3.1.2.a Bulk K_2O Sistemi 95
3.1.2.b Nano K_2O Sistem 107
3.1.3 Diopside, Pyrope, Kyanite,Cordierite Bulk Optimizasyonu 115
3.1.4 FAP ve Cd^{+2} İyonu Katkılı FAP Bulk Optimizasyonu 120
3.1.5 Grossular Sistemi 127
3.1.5.a Bulk Grossular Sistemi 127
3.1.5.a Nano Grossular Sistemi 133
3.1.6 Bor Nitrür Sistemi 142
3.1.6.a Bulk Bor Nitrür Sistemi 142
3.1.6.b Nano Bor NitrürSistemi 148
3.2 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Hesaplamaları 152
3.2.1 Na_2O Sistemi 152
3.2.2 FAP ve Mg^{+2}İyonu KatkılıFAP Sistemi 155
BÖLÜM 4 170
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 170
KAYNAKLAR 174
ÖZGEÇMİŞ 193

SİMGELER

A_{ij}	:i ve j iki atomları arasındaki bağların ayrışma enerjisi
D	:Kovalent bağ ayrışma enerji
k_{ij}	:Harmonik kuvvet sabiti.
k_{ijk}	:i,j ve i,k bağları arasındaki bağ bükülme kuvveti
K_{ijkn}	:Bükülme kuvvet sabiti
r_0	:Denge bağlanma mesafesi
r_{ij}	:Atomlararasındaki mesafe
U(r)	:Potansiyel enerji fonksiyonu
U_A	:Ayrılma uzaklığı
U_{AB}	:İki cisimli etkileşme potansiyeli
U_{ABC}:	:Üç cisimli etkileşme potansiyeli
q	:Yük
γ	:simülasyon ısıtma/soğutma hızı
ε_0	:Serbest uzayda dielektrik sabit
θ_0	:i, j, k atomları arasındaki denge açısı
$(\Theta - \Theta_0)$	:İdeal tetrahedral açı

KISALTMALAR

BAA : Bağ açı analizi

BCC : Cisim merkezli kübik yapı

BN :Bor Nitrür

BNNT :Bor NitrürNanotüp

CNT :Karbon Nanotüp

DFT :Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory)

EMS :Elektrik Makina Soğutma

EXAFS :X Işını Soğurma İnce Yapı

FAP :Fluorapatit

FCC : Yüzey merkezli kübik yapı

FP-APW+lo :Tam Potansiyel Güçlendirilmiş Düzlem Dalga Artı Yerel Orbital Metodu

FP-LAPW :Tam Potansiyel Lineer Eklemeli Düzlem Dalga Metodu

FPLO :Tam Potansiyel Bant Yapısını

FTIR :Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre

GGA :Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

GULP :Genel Yardımcı Örgü Programı (General Utility Lattice Program)

HCP	: Altıgen sıkı paketli yapı.
HF-LCAOs	:Bütün Elektron Potansiyellerini Kullanan Atomik Orbitaller
HF	:Hatree-Fock
ICO	:Yirmi yüzlü yapı. ikozahedral yapı
IR	:Infrared
LCAO	:Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu
LDA	:Değişim ve Korelasyon İçin Lokal Yoğunluk Yaklaşımı
LHDAC	:Lazer Isıtma Elmas Örs Hücresi
MD	: Moleküler Dinamik
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NPT	: Parçacık sayısı, basınç ve sıcaklığın sabit olduğu istatistik topluluk
NVE	:Parçacık sayısı, hacim ve enerjinin sabit olduğu istatistik topluluk
NVT	: Parçacık sayısı, hacim ve sıcaklığın sabit olduğu istatistik topluluk
PBE	: Perdew–Burke–Ernzerhof
PDF	: Çiftler Dağılım Fonksiyonu
RDF	: Radyal Dağılım Fonksiyonu
TB-LMTO	:Lineer Muffin-Tin Orbital Sıkı Bağlanma
TRDF	:Toplam Radyal Dağılım Fonksiyonu
WF	:Wannier-Fonksiyon
XRD	:X-Işını Kırınımı

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Nanomateryallerin sınıflandırılması 22
Tablo 3.1 Na_2O için Buckingham tipi potansiyel parametreleri. 53
Tablo 3.2 Na_2O için klasik MD simulasyon hesaplamaları ile elde edilen fiziksel büyüklükler. 56
Tablo 3.3 Na_2O için elde edilen elastik sabit sonuçları. 56
Tablo 3.4 Na_2O sistemi için atomlararası çiftler radyal dağılım fonksiyonu pik konumlarının karşılaştırılması. 62
Tablo 3.5 Na_2O katı küresel nanoparçacık için ebad ve atom sayıları. 68
Tablo 3.6 Na_2O içi boş küresel nanoparçacık için ebad ve atom sayıları. 68
Tablo 3.7 Silindirik ve kare Na_2O nanotel için ebada bağlı atom sayıları 76
Tablo 3.8 Na_2O silindirik ve kare nanotel için boyuta bağlı erime sıcaklıkları. 90
Tablo 3.9 Anti-CaF_2 yapısındaki K_2O için Buckingham tipi potansiyel parametreleri. . 95
Tablo 3.10 Anti-CaF_2 yapısındaki K_2O için yapı optimizasyon sonuçları. 97
Tablo 3.11 K_2O sistemi için atomlararası çiftler radyal dağılım fonksiyonu pik konumlarının karşılaştırılması. 104
Tablo 3.12 K_2O küresel nanoparçacık için ebad ve atom sayıları. 107
Tablo 3.13 Diopside, Pyrope , Kyanite,Cordierite sistemleri için iki cisimli Buckingham tipi potansiyel parametreleri. 115
Tablo 3.14 Diopside,Pyrope, Kyanite,Cordierite için üç cisimli harmonik potansiyel parametreleri. 115
Tablo 3.15 Kyanite için yapı optimizasyonu sonuçları. 118
Tablo 3.16 Kyanite için elastik sabit sonuçları. 118
Tablo 3.17 Diopside için yapı optimizasyonu sonuçları. 119
Tablo 3.18 Diopside için bulk modülü ve elastik sabit sonuçları. 119

Tablo 3.19 Cordierite için yapı optimizasyonu sonuçları. 119
Tablo 3.20 FAP için iki cisimli potansiyel parametreleri. 120
Tablo 3.21 FAP için üç cisimli harmonik potansiyel parametreleri. 120
Tablo 3.22 FAPiçin yapı optimizasyonu sonuçları. 121
Tablo 3.23 Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için örgü sabiti sonuçları. 123
Tablo 3.24 Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için Ca1 bölgesinde elastik sabit değerinin Cd^{+2} iyonunun sayısına bağlı değişimi. 125
Tablo 3.25 Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için Ca2 bölgesinde elastik sabit değerinin Cd^{+2} iyonunun sayısına bağlı değişimi. 125
Tablo 3.26 Cd^{+2}iyon katkılı FAP sistemi için Cd^{+2} iyon sayısına bağlı bulk modülü değişimi. 126
Tablo 3.27 Cd^{+2}iyon katkılı fluorapatite için Cd^{+2} iyon sayısına bağlı yoğunluk değişimi. 126
Tablo 3.28 Grossular için Buckingham tipi potansiyel parametreleri. 127
Tablo 3.29 Grossular için yapı optimizasyonu sonuçları. 128
Tablo 3.30 Bulk grossular sistemindeki benzer olmayan çiftler için ilk pik konumları. 132
Tablo 3.31 Grossular nanoküp içinebad ve atom sayıları. 133
Tablo 3.32 Grossular kare nanotel için ebad ve atom sayıları. 139
Tablo 3.33 BN için Lennard Jones potansiyel parametreleri. 143
Tablo 3.34 BN için 300 K'deki yapı optimizasyonu sonuçları. 143
Tablo 3.35 Na_2O için geometrik optimizasyon sonuçları. 153
Tablo 3.36 Na_2O için DFT hesaplamaları ile elde edilen bağ uzunlukları değerleri. 154
Tablo 3.37 Na_2O için DFT hesaplamaları ile elde edilen açı değerleri. 155
Tablo 3.38 FAP için DFT hesaplmalarında kullanılan indirgenmiş konumlar. 155
Tablo 3.39 FAP için atom sayıları 156
Tablo 3.40 FAP için Gaussian ile geometrik optimizasyon sonuçları. 156
Tablo 3.41 FAP için farklı bölgelerdeki Ca-F atomları arasındaki bağ uzunluklarının gösterimi. 158
Tablo 3.42 FAP için farklı bölgelerdeki Ca-O atomları arasındaki bağ uzunluklarının gösterimi. 159

Tablo 3.43 FAP için farklı bölgelerdeki P-O atomları arasındaki bağ uzunluklarının gösterimi.....161
Tablo 3.44 FAP için farklı bölgelerdeki P-O atomları arasındaki bağ açılarının gösterimi.....162
Tablo 3.45 FAP için Gaussian ile elde edilen bağ uzunlukları ve<O-P-O> 163
Tablo 3.46 FAP için Gaussian ile elde edilen bağ açıları. 165
Tablo 3.47 $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)F_2$ ($0\leq x\leq 4$) için Gaussian ile hesaplanan bağ uzunlukları. 169
Tablo 3.48 $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)F_2$ ($0\leq x\leq 4$) için Gaussian ile hesaplanan örgü sabitleri ve vektör açıları.....169

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Florit (CaF_2) tip yapının birim hücresi. 8
Şekil 2.2 Antiflorit (Anti-CaF_2) tip yapının birim hücresi. 8
Şekil 2.3 Grossular taş örneği [45]. 11
Şekil 2.4 Garnet birim hücresinin gösterimi. 13
Şekil 2.5 Düşük sıcaklık cordierite'nin (001) düzlemindeki kristal yapısı. 13
Şekil 2.6 Diopside kristal yapısı. 14
Şekil 2.7 Kyanite kristal yapısı. 15
Şekil 2.8 FAP birim hücresinin gösterimi [79]. 17
Şekil 2.9 BN birim hücresinin gösterimi.a) ZnS b) NaCl yapı 19
Şekil 2.10 Sodyum oksit nanoparçacık görünümü [101]. 23
Şekil 2.11 Bor Nitrür nanotüplerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü [25]. 25
Şekil 2.12 Klasik MD akış şeması. 27
Şekil 2.13 Periyodik sınır şartlarının şematik gösterimi 35
Şekil 2.14 Nanotüp oluşturulmasının gösterimi. 38
Şekil 2.15 Buckingham potansiyel formunun kısa menzilli atomlararası etkileşimleri [132]. 39
Şekil 2.16 Üç atom arasındaki valans açısı ve bağlantılı vektörler [132]. 41
Şekil 2.17 MD Simülasyon örneklerinde erime noktasının belirlenmesi a) kalorik eğri b) radyal çiftler dağılım fonksiyonu. 44
Şekil 2.18 Radyal dağılım fonksiyonu ve atomik düzen arasındaki bağlantının şematik gösterimi. 47
Şekil 3.1 Na_2O içinAnti-$PbCl_2$ yapıda birim hücre gösterimi. 54
Şekil 3.2 Na_2O için a) Anti-$CaCl_2$ b) Anti-$CdCl_2$ yapıda birim hücre gösterimi. 54
Şekil 3.3 Anti-CaF_2 yapısında olan Na_2O için a) Born-Mayer tipi potansiyel b) enerji örgü sabiti değişimi. 57

Şekil 3.4 Na_2O için 0 K'de a) anti-CaF_2 b) anti-$PbCl_2$ c) anti-$CaCl_2$ d) anti-$CdCl_2$ yapısında simülasyon süresince toplam enerjinin değişimi. 57
Şekil 3.5 Anti-CaF_2 ve anti-$PbCl_2$ yapısındaki Na_2O sistemi için ısıtma ve soğutma sürecinde kalorik eğriler. 58
Şekil 3.6 Na_2O sistemin anti-CaF_2 yapısında a) toplam enerji ve ısı sığasının b) toplam radyal dağılım fonksiyonununsıcaklıkla değişimi 59
Şekil 3.7 Na_2O sisteminin dört farklı yapısal fazda toplam enerjisinin sıcaklığa göre değişimi. 60
Şekil 3.8 Na_2O sistemi için farklı yapısal fazlarda elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması a) anti-CaF_2 ve anti-$PbCl_2$ b) anti-CaF_2 ve anti-$CaCl_2$ c) anti-CaF_2 ve anti-$CdCl_2$yapı. 61
Şekil 3.9 Anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için farklı soğutma hızlarında enerji sıcaklık değişimi. 63
Şekil 3.10 Anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için ısıtma ve farklı soğutma hızlarında elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonu. 64
Şekil 3.11 Anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için ısıtma görüntüleri. 65
Şekil 3.12 Anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için soğutma görüntüleri. 65
Şekil 3.13 Anti-CaF_2 yapısındaki Na_2O sisteminin ısıtma sürecinde BAA yöntemi ile belirlenen atomik yapı değişimi a) diğer yapı b) HCP c) BCC d) ICO e) FCC. 66
Şekil 3.14 Anti-CaF_2 yapısındaki Na_2O sisteminin soğutma sürecinde BAA yöntemi ile atomik yapı değişimi a) diğer yapı b) HCP c) BCC d)ICO e) FCC. 67
Şekil 3.15 Na_2O sistemi a) nanoparçacık b) içi boş nanoparçacık için farklı ebadlarda enerji sıcaklık değişimi. 69
Şekil 3.16 Farklı ebadlarda Na_2O içi boş nanoparçacık sistemi için ısıtma sürecinde elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonu. 69
Şekil 3.17 Farklı ebatlardaki Na_2O nanoparçacık sistemi için ısıtma sürecinde elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonu. 70
Şekil 3.18 Çapı 3.8nm olan Na_2O nanoparçacık MD simülasyon görüntüleri 71
Şekil 3.19 Çapı 4.6 nm olan Na_2O nanoparçacık MD simülasyon görüntüleri 71
Şekil 3.20 İç çapı 2nm dış çapı 6nm olan Na_2O içi boş nanoparçacık'ın MD simülasyon görüntüleri. 71

Şekil 3.21 Farklı ebadlardaki Na_2O nanoparçacık sistemi için BAA analizi ile elde edilen Anti-CaF_2 yapının yüzde değişimi. 72
Şekil 3.22 Farklı ebadlardaki Na_2O nanoparçacık sistemi için ısıtma sürecinde HCP ve BCC yapının değişimi. 73
Şekil 3.23 Farklı ebadlardaki içi boş Na_2O nanoparçacık sistemi için BAA analizi ile elde edilen Anti-CaF_2 yapının yüzde değişimi..... 74
Şekil 3.24 Farklı ebatlardaki içi boş Na_2O nanoparçacık sistemi için ısıtma sürecinde HCP ve BCC yapının değişimi. 75
Şekil 3.25 Farklı çaplardaki Na_2O Silindirik Nanotel için 300 K'da simülasyon süresince potansiyel enerjinin değişimi. 76
Şekil 3.26 Farklı çaplardaki Na_2O silindirik nanotel için toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi. 77
Şekil 3.27 Na_2O silindirik Nanotel için sıcaklığa bağlı a) yüzey alanı b) yüzey alanı/hacim c) yüzey enerjisi değişimi. 78
Şekil 3.28 Farklı ebatlardaki Na_2O silindirik nanotel için sıcaklığa bağlı yarıçap ve lineer termal genleşme. 79
Şekil 3.29 Farklı çaplardaki Na_2O silindirik nanotel için sıcaklığa bağlı hacimsel genleşme..... 80
Şekil 3.30 Farklı çaplardaki Na_2O silindirik Nanotel için toplam radyal dağılım fonksiyonu. 81
Şekil 3.31 2 nm çapında 22 nm yüksekliğinde Na_2O silindirik nanotelin simülasyon görüntüleri. 82
Şekil 3.32 3 nm çapındaki Na_2O silindirik nanotelin simülasyon görüntüleri. 83
Şekil 3.33 Farklı ebatlardaki Na_2O Kare Nanotel için 300 K'de potansiyel enerjinin simülasyon süresince değişimi. 83
Şekil 3.34 Farklı ebadlarda Na_2O kare nanotel için toplam enerjininsıcaklığa bağlı değişimi. 84
Şekil 3.35 Farklı ebadlardaki Na_2O kare Nanotel için sıcaklığa bağlı a) yüzey alanı b) yüzey alanı/hacim c) yüzey enerjisi değişimi. 85
Şekil 3.36 Farklı ebadlardaki Na_2O kare Nanotel için kenar uzunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi ve lineer termal genleşme 86

Şekil 3.37 Farklı ebatlardaki Na_2O kare Nanotel için sıcaklığa bağlı hacimsel genleşme. 87
Şekil 3.38 Farklı ebatlardaki Na_2O kare nanotel için toplam radyal dağılım fonksiyonu. 88
Şekil 3.39 2 nm çapında 22 nm yüksekliğinde Na_2O kare nanotelin simülasyon görüntüleri. 89
Şekil 3.40 3 nm çapında 22 nm yüksekliğinde Na_2O kare nanotelin simülasyon görüntüleri 90
Şekil 3.41 Na_2O içi boş nanotel için a) iç çapı sabit b) dış çapı sabit ebada bağlı enerji sıcaklık değişimi. 92
Şekil 3.42 Na_2O içi boş nanotel sistemi a) $d_{iç}$=2 nm, $D_{dış}$=4 nm b) $d_{iç}$=3 nm $D_{dış}$=4 nm için toplam radyal dağılım fonksiyonu. 93
Şekil 3.43 İç çapı 3nm dış çapı 4nm olan içi boş Na_2O nanotel'in MD simülasyon görüntüleri. 94
Şekil 3.44 a) Anti-CaF_2 b) Anti-$PbCl_2$ yapıdaki K_2O için birim hücre gösterimi..... 96
Şekil 3.45 a) Anti-CdI_2 b) anti-$CdCl_2$ yapıdaki K_2O için birim hücre gösterimi. 96
Şekil 3.46 Anti-CaF_2 yapıda K_2O için a) Born-Mayer tipi potansiyel b) enerjinin örgü sabitine bağlı değişimi..... 98
Şekil 3.47 a) anti-CaF_2 b) anti-$PbCl_2$ c) anti-$CdCl_2$ d) anti-CdI_2 yapı K_2O için 0 K'de simülasyon süresince toplam enerjinin değişimi..... 99
Şekil 3.48 Anti-CaF_2 yapısındaki K_2O sistemi için a) toplam enerji ve ısı sığasının sıcaklık değişimi b) toplam radyal dağılım fonksiyonu. 100
Şekil 3.49 Anti-CaF_2 yapı K_2O için örgü sabitinin sıcaklıkla değişimi. 100
Şekil 3.50 Anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-CdI_2 ve anti-$CdCl_2$ yapısındaki K_2O sistemi için toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi. 101
Şekil 3.51 a) Anti-$PbCl_2$, b) anti-$CdCl_2$ ve c) anti-CdI_2 yapısındaki K_2O sistemi için toplam enerjinin ve ısı sığasının sıcaklıkla ile değişimi..... 102
Şekil 3.52 K_2O sistemi için dört farklı yapısal fazda elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması. 103
Şekil 3.53 Anti-CaF_2yapıda K_2O için ısıtma ve farklı soğutma oranlarında enerjinin sıcaklık ile değişimi..... 105

Şekil 3.54 Anti-CaF_2 yapıda K_2O için 0.5 K/ps ısıtma farklı soğutma oranlarında elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması.....105
Şekil 3.55 Anti-CaF_2 yapısında K_2O sistemi için BAA' nin sıcaklıkla yüzde değişimi a)diğer yapı b) BCC c) HCP d) ICO e) FCC. 106
Şekil 3.56 K_2O nanoparçacık için ebada bağlı enerji sıcaklık değişimi. 108
Şekil 3.57 Farklı ebaddaki K_2O nanoparçacıklari için hesaplanan toplam radyal dağılım fonksiyonları. 109
Şekil 3.58 5.4 nm çapındaki K_2O nanoparçacık için farklı sıcaklıktaki MD simülasyon görüntüleri. 110
Şekil 3.59 4.4 nm çapındaki K_2O nanoparçacık için farklı sıcaklıktaki MD simülasyon görüntüleri. 110
Şekil 3.60 Farklı ebadlarda K_2O nanoparçacıkları için sıcaklıkla yarıçap değişimi.....111
Şekil 3.61 Farklı çaplardaki K_2O nanoparçacıkları için lineer termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.....112
Şekil 3.62 Farklı ebadlardaki K_2O nanoparçacıkları için BAA analizi ile elde edilen Anti-CaF_2 yapının yüzde değişimi.....113
Şekil 3.63 Farklı ebadlardaki K_2O nanoparçacıkları için BAA analizi ile elde edilen HCP ve BCC yapının yüzde değişimi. 114
Şekil 3.64 a) Diopside b) Pyrope için birim hücre gösterimi.....116
Şekil 3.65 a) Kyanite b) Cordierite için birim hücre gösterimi.....116
Şekil 3.66 a) Pyrope b) Diopside için örgü sabitine bağlı enerji değişimi.....117
Şekil 3.67 a) Kyanite b) Cordierite için örgü sabitine bağlı enerji değişimi.....117
Şekil 3.68 Fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ için a) örgü sabitlerinin toplam enerjiye bağlı değişimi b) optimizasyon sonucu görüntüsü. 121
Şekil 3.69 Cd^{+2} katkılı FAP için Ca1 bölgesine a) 1/4 b) 1 oranında katkı edilmesi....122
Şekil 3.70 Cd^{+2} katkılı FAP için Ca2 bölgesine a) 1/6 b) 1 oranında katkı edilmesi. ..122
Şekil 3.71 Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için (a) Ca1 b) Ca2 bölgede ve birim hücrede (Ca1 ve Ca2 bölge) Cd^{+2} iyonun sayısına bağlı örgü sabiti değişimi. 124
Şekil 3.72 Cd^{+2} iyon katkılı fluorapatite $Cd_{10}(PO_4)_6F_2$ için a) örgü sabitlerinin toplam enerjiye bağlı değişimi b) optimizasyon sonucu görüntüsü. 124
Şekil 3.73 Grossular için a) Born-Mayer tipi potansiyel b) örgü sabitinin enerjiye bağlı değişimi. 128

Şekil 3.74 Grossular için simülasyon süresince toplam enerjinin değişimi. 129
Şekil 3.75 Bulk grossular için a) toplam enerji ve ısı sığasının b) hacmin sıcaklıkla değişimi. 130
Şekil 3.76 Bulk grossular için a) toplam radyal dağılım fonksiyonu b) 3000 K'de çiftler dağılım fonksiyonunun karşılaştırılması. 131
Şekil 3.77 Bulk grossular için 300K'de Ca-O, Al-O, Si-O için çiftler dağılım fonksiyonu. 131
Şekil 3.78 Bulk grossular için farklı sıcaklıktaki simülasyon görüntüleri. 132
Şekil 3.79 Farklı ebadlardaki grossular nanoküp için simülasyon süresince enerji değişimi. 134
Şekil 3.80 Bir kenarı 3.55 nm olan grossular nanokübün 0 K'de ki görüntüsü. 134
Şekil 3.81 Farklı ebadlardaki Grossular nanokübün a) toplam enerji b) yüzey enerjisinin sıcaklıkla değişimi. 135
Şekil 3.82 Farklı ebadlardaki Grossular nanokübün a) yüzey alanı hacim oranının b) yüzeyalanının sıcaklık iledeğişimi. 136
Şekil 3.83 Farklı ebatlardaki grossular nanoküp için toplam radyal dağılım fonksiyonu. 137
Şekil 3.84 Bir kenarı 4.73 nm olan grossular nanokübün farklı sıcaklıklardaki MD simülasyon görüntüleri. 138
Şekil 3.85 Farklı ebatlardaki grossular kare nanotel için a) toplam enerjininb) yüzey alanı-hacim oranının c) yüzey enerjisinin sıcaklıkla değişimi. 140
Şekil 3.86 Farklı ebatlardaki Grossular kare nanotel için hacimsel genleşme katsayısı. 141
Şekil 3.87 Farklı ebatlardaki Grossular kare nanotel için toplam radyal dağılım fonksiyonu. 141
Şekil 3.88 Bir kenarı 3.55 nm olan grossular kare nanotel için a) faklı sıcaklıklarda önden ve b) 0 K ve 2900 K'daüstten MD simülasyon görüntüleri. 142
Şekil 3.89 Bulk a) ZnS yapıda BN b) NaCl yapıda BN için toplam enerjinin simülasyon süresince değişimi. 144
Şekil 3.90 ZnS ve NaCl yapıdaki bulk BN için enerjininsıcaklığa bağlı değişimi. 145
Şekil 3.91 a) ZnS b) NaCl yapıdaki bulk BN için toplam radyal dağılım fonksiyonu. 146
Şekil 3.92 ZnS yapıdaki bulk BN için MD simülasyon görüntüleri. 147

Şekil 3.93 NaCl yapıdaki BN için MD simülasyon görüntüleri. 147
Şekil 3.94 3.4 nm çaplı BN nanotüp için toplam enerjinin a) simülasyon süresince b) sıcaklığa bağlı değişimi. 149
Şekil 3.95 3.4 nm çaplı BN nanotüp için toplam radyal dağılım fonksiyonu.(üst köşedeki resim 300 K'de bulk NaCl yapıdaki BN) 149
Şekil 3.96 3.4 nm çaplı BN nanotüp için farklı sıcaklıklardaki MD simülasyon görüntüleri. 151
Şekil 3.97 GaussView ile Na_2O için a) ilkel hücre b) birim hücre gösterimi. 152
Şekil 3.98 Na_2O için Na-O-Na arasındaki açı gösterimi 154
Şekil 3.99 Na_2O için O-Na-O arasındaki açı gösterimi. 154
Şekil 3.100 FAP optimize edilmiş birim hücresinin Gaussview ile gösterimi. 157
Şekil 3.101 FAP birim hücresinin a) element tipine göre etiketlenmiş b) bölgelere ayrılmış şekilde gösterimi. 157
Şekil 3.102 FAP için (a) 11. (b) 12 (c) 15. d) 16. bölgelerde PO_3 gösterimi. 160
Şekil 3.103 FAP için (a) 13. (b) 14. bölgelerdeki PO_4 gösterimi 160
Şekil 3.104 FAP birim hücresinde üç tane O3 ve bir tane O2 atomlarından oluşan Ca2 polyhedral bölgesi bağ uzunluklarının karşılaştırılması a)[79] b) bu çalışma 164
Şekil 3.105 FAP birim hücresinde dört tane O3 ve bir tane O2 atomlarından oluşan Ca2 polyhedral bölgesi a) gösterimi b) bağ uzunlukları 164
Şekil 3.106 FAP birim hücresinde polyhedral bölgede açı gösterimi. 165
Şekil 3.107 Mg^{+2} iyonu katkılı FAP sistemi için 9. Bölgeye Mg^{+2} iyonu katkılı birim hücre gösterimi. 166
Şekil 3.108 Mg^{+2} iyonu katkılı FAP sistemi için 2 tane Mg^{+2} iyonu katkılı birim hücre gösterimi. 167
Şekil 3.109 Mg^{+2} iyonu katkılı FAP sistemi için3 tane Mg^{+2} iyonu katkılı birim hücre gösterimi. 168
Şekil 3.110 Mg^{+2} iyonu katkılı FAP sistemi için 4 tane Mg^{+2} iyonu katkılı birim hücre gösterimi. 168

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilenyeni malzemelerin geliştirilebildiği önemli bilim dallarından birisi biyomalzeme bilimidir. Biyomalzemeler insan vücudundaki canlı dokuların işlevini yerine getiren doğal ve sentetik malzeme olup vücut akışkanlarıyla sürekli ve belli aralıklarla temas halindedirler.

Biyomalzeme alanı bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına rağmen kullanımı çok eskiye dayanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altının diş hekimliğinde kullanımı, bronz ve bakır kemik implantlarının kullanımı da biyomalzemenin kullanım şekillerine örnektir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına karşılık bilim ilerlemiştir **[**1**].**

Günümüzde 2700 çeşit tıbbi cihaz, 2500 farklı çeşit teşhis ürünü ve yaklaşık 39.000 çeşit değişik eczacılık ürünü olmak yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmektedir. Ancak, halen biyomalzemeden kaynaklanan sorunlar da mevcuttur. Bunların çözümünde doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunmaktadır. Özellikle nanoteknoloji deki, bilişim teknolojilerinde ve fabrikasyon yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarakdaha mükemmel biyomalzemeleringeliştirilmesihedeflenmektedir. Bu hedef doğrultusunda, biyomalzemelerin nanoboyutta değişen fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin bilinmesi ile bunların farklı çalışma alanlarında kullanılması gereklidir ki bu yeni

disiplinlerarası bir konudur ve önü açıktır. Günümüzde Biyomalzemeler, hücre teknolojisinde hücre ve hücresel ürün üretiminde destek malzeme olarak, atık su arıtımında adsorban (yakalayıcı tutucu) malzeme olarak, biyosensörler de, biyoayırma işlemlerinde, enzim, doku, hücre gibi biyoaktif maddelerde ve biyoçiplerde nanoboyuttaki kullanımları gibi çok fazla uygulamalara sahiptir [2]. Ancak temel bilgi kapsamında nanobiyomalzemelerin bazı özellikleri halen bilinmemektedir. Bu tez çalışması ile nanobiyomateryellerin bazı fiziksel termodinamik ve yapısal özellikleri atomik simülasyon yöntemleri ile çalışılarak bu konudaki bilgi dağarcığına katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

Sıklıkla kullanılan biyomalzemelerden olan alkali metal oksitler (M_2O) (M:Li,Na,K,Rb) foto-katot elektrik akımı artırmak [3] ve bazı yarıiletken yüzeylerde oksidasyon geliştirmek [4] gibi süreçlerde önemli rol alır. Ayrıca, katı hal pil uygulamalarında [5] yakıt hücreleri ve yarıiletken gaz dedektörleri [6] gibi teknolojik uygulamalar için ümit verici adaylardır.Bunlar arasında, Na_2O (sodyum oksit) kristalinin hazırlanması ve korunması zor olduğu için deneysel çalışılması zordur. Bu nedenledirki Na_2O ve K_2O biyoaktif camsı/seramik karışım malzemelerinin içerisinde yer alır ve bu malzemeler günümüzün yeni tür biyomalzemesi olarak implantların klinik uygulamalarında ve nano biyoteknolojik araştırmalarında revaçta kullanılmaktadır [7] Shukla ve Dolg [8] Wannier-fonksiyonları kullarak Na_2O'nın elektronik yapısını açıklamıştır. 2003'de Mikajlo ve Ford [9] elektron bant yapısını belirlemek için elektron momentum spektroskopi kullanmışlardır. Eithiraj ve arkadaşları [10] Na_2O ve K_2O için TB-LMTO lineer muffin-tin orbital sıkı bağlanma kullanarak Na_2O'ın elektronik bant yapısı, örgü sabiti, bulk modülü hesaplamışlardır. Moakafi [11] yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) ile tam potansiyel güçlendirilmiş düzlem dalga + yerel orbital metodunu (FP-APW+lo) kullanarak Na_2O, K_2O katılarının elektronik yapısını hesaplamak için teorik çalışmalar yapmıştır.

Bu tezde çalışma konusu olan bir başka biyomalzeme yine biyoaktif camsı malzeme grubunda yer alan silika grubu camsı malzemelerdir. Silika sıvıları yer bilimleri alanında magmadan mineral ve evrim kristalleşmesi, magma oluşumunun dinamik süreci ve cam teknoloji alanında sıvıdan kristal çekirdeklenme ve büyüme sürecinde önemli yer tutar. Yüksek iletkenliğe sahip olmalarından dolayı camlar iyot difüzyonu, neme karşı daha büyük kararlılık gösterme, ince film oluşumunu

kolaylaştırma gibi avantajlara sahip olan [12] camsı silikatların yapıları X ışını soğurma ince yapı (EXAFS), Raman ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopik teknikler ile ortaya çıkarılmıştır [13]. Katı hal pillerin üretiminde katı elektrolit kullanımı için önem arzeden Grossular ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) ve Pyrope ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$) üzerine yaygın olarak çalışılmış silika grubu bileşikler olarak öne çıkmaktadır. Okuno [13] grossular ve pyrope için X ışını kırınım deneyleri ile radyal dağılım fonksiyonunu elde etmiştir. Ancak bu malzemelerin nanoboyutta değişen özellikleri bilgimiz dahilinde literatürde çalışılmamıştır. Bu tez bu alanada ışık tutacaktır. Bu malzemelerin nanoboyuttaki şekle ve ebada bağlı değişen yapısal ve termomekanik özellikleri bu tez kapsamında verilmiştir.

Bu tezde çalışılan bir başka biyomalzeme apatit grubudur. Apatitler çevresel iyileştirme, nükleer atık arıtımı, lazer malzemeleri, mikro-nanometre kaplama malzemeleri, biyomimetik ve tıbbi malzemeler gibi bir dizi uygulamalara sahiptir [14]. Ek olarak, genellikle nadir toprak elementleri ve uranyum gibi diğer değerli bileşimleri içeren önemli minerallerdir [15]. Bu nedenle, bu unsurların etkin bir şekilde kullanılabilmesi için apatit kaynakların kapsamlı bir şekilde çalışılması önemlidir.Bu tezde apatit grubundan Fluorapatit (FAP) ve katkılandırılmış FAP ile çalışılmıştır. Atık sulardan nükleer atık bulunan kirli maddeyi uzaklaştıma amaçlı kullanılabilen FAP ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) ve Cd^{+2} katkılı $Cd_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$) ($0\leq x\leq 10$) bu tezde çalışılmıştır. Bu yöntemle, nükleer atıklı suyun içine Fluorapatite konulduğunda sudaki Cd^{+2} iyonu ile Fluorapatite içindeki Ca^{+2} iyonu yerdeğiştirmesi ve bu sayede nükleer atıklı suyunCd^{+2} iyonundan temizlenerek iyileştirilmesi hedeflenmektedir [16]. Bir başka katkılama işlemi kemik dokusunda bulunan Fluorapatit'in canlı doku ile etkileşimini hızlandırmak yani biyoaktifliğini artırmak amacıyla [17] Fluorapatit'e Mg^{+2} iyonunun eklenmesi ($Mg_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$) ($0\leq x\leq 4$) şeklindedir.

Bor Nitrür (BN) bu tezde çalışılan bir başka biyomalzeme'dir. Literatürde hem teorik hem de deneysel olarak çalışılmış [18] olan BN olumsuz ortamlarda çalışma için alet kaplama ve ambalajlama gibi birçok uygulamaya sahiptir [19]. Kübik BN, yüksek bulk modülü, yüksek termal iletkenlik ve geniş bant aralığı gibi mikroelektronik cihazlardaki birçok uygulama alanı mevcuttur [20]. Ayrıca asite dirençli ve oksitlenmeye karşı kararlıdır. BN üç kristal yapıya sahiptir birincisi grafite benzer katmanlı hekzagonal yapı, ikincisi elmasa benzeyen kübik yapı, üçüncüsü lonsdaleite

karşılık gelen nadir hekzagonal wurtzite yapıdır. Sekkal ve arkadaşları [21] tek bileşenli sistemler için uyarlanmış Tersoff potansiyelini kullandıkları klasik MD simülasyonu çalışmalarında basınç altında ve çeşitli sıcaklıklar için BN'nin yapısal ve termodinamik özelliklerini incelemişler ve BN yarıiletkeninin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasında deneysel (empirical) atomlararası potansiyellerin verimli olduğu kanıtlamışlardır.

Nanoboyutta BN, Nanotüp şeklinde (BNNT) teorik olarak 1994'de [22] çalışılmış ve daha sonra deneysel olarak elde edilmiştir. [23]. BNNT yapı olarak karbon nanotübe (CNT) benzerdir ve tıpkı onun gibi sıra dışı mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca, BNNT, çaplarına ve chiralitelerine (döndürme yönüne) duyarlı olmayan elektronik özelliklere sahiptir [24]. BNNT, 1100 ^{0}C 'ye kadar oksitlenmeye karşı dirençli olduğu [25], piezoelektriğe sahip olduğu ve oda sıcaklığında hidrojen depolama özelliği olduğu [26] gösterilmiştir. Sonuç olarak bu özellikler BNNT'leri bilim ve teknolojinin çeşitli dallarındaki yenilikçi uygulamalar için cazip kılmaktadır.

Bu tez çalışmasında alkali metal grubundan Na_2O ve K_2O alaşımları ile biyoseramik silika grubundan Grossular, Diopside, Pyrope, Kyanite, Cordierite ile apatit grubundan Fluorapatit'in bulk halindeki taban durum yapısal özellikleri ile sıcaklığa bağlı olarak değişen yapısal ve termomekanik özellikleri MD simulasyonları ile hesaplanmıştır. Na_2O ve K_2O alaşımlarının farklı boyutta (nanoparçacık, nanotel) ve şekildeki (küresel, kübik, karenanotel, silindirik nanotel) nanobiyomateryelleri ile çalışılarak nanoboyutta sıcaklık altında değişen yapısal, atomik yapı, termodinamik özellikleri hesaplanmıştır. BN ve BNNT ile klasik MD simülasyon yöntemleri ile çalışılmıştır. Ayrıca Na_2O ve FAP malzemelerinin temel kristal özellikleri olan bağ uzunlukları, bağ açıları taban durum bağlanma enerjisi ve örgü sabitleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak da belirlenmiştir. Ek olarak, FAP ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) ve Cd^{+2} katkılı $Cd_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$) ($0\leq x\leq 10$) ile klasik MD simülasyon yöntemleri kullanılarak çalışılmış yapı optimizasyonu yapılmıştır. Fluorapatit'e Mg^{+2} iyonunun eklenmesi ile oluşan ($Mg_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$) ($0\leq x\leq 4$) ile DFT metodu ile çalışılmıştır.

Tez çalışmasının genel planı şu şekildedir: 2. Bölümde biyoseramik sınıfına giren Na_2O, K_2O, Grossular, Pyrope, Cordierite, Diopside, Kyanite, Fluorapatit, kompozit sınıfına giren BN ile ilgili bilgiler verilmiş, kullanılan atomik simülasyon metodları (Moleküler Dinamik (MD) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) tanıtılmış

ve yapısal ve termodinamik özelliklerin hesaplama formalizminin açıklanmıştır. Bölüm 3, söz konusu sistemlerin bulk ve farklı nanoparçaçık/nanotel durumlarına ait MD hesaplamaların sonuçlarına ve sonuçların analizine ayrılmıştır. Bu bölümde, Diopside, Pyrope, Kyanite, Cordierite ve Fluorapatit (FAP) ve Cd^{+2} iyon katkılı FAP $Cd_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$ $(0\leq x\leq 10)$ sistemlerinin taban durum bulk optimizasyonu sonuçları ile bulk Na_2O, FAP ve Mg^{+2} iyon katkılı FAP $(Mg_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2)$ $(0\leq x\leq 4)$ sistemleri için yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hesaplama ve sonuçları verilmiştir. Son bölümde, elde edilen sonuçların yorumlanması ve gelecek çalışmalara dair önerilere yer verilmiştir.

BÖLÜM 2

MATERYAL VE METOD

2.1 Biyomateryaller

Yaşayan sisteme nakil edilerek organ ve dokuların işlevlerini kısmen veya tamamen yerine getiren materyallere biyomateryaladı verilmektedir. Biyomateryallerin biyolojik yönden uyumlu olması, toksik olmaması, kimyasal açıdankararlı olması, yeterli mekanik kuvvete sahip olması, yoğun bir yaşama uyum gösterebilmesi, uygun ağırlık ve yoğunlukta olması, büyük miktarlarda işlenebilme ve fabrikasyon kolaylığı göstermesi, ekonomik olması istenmektedir **[**27**]**. Biyomateryaller metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olmak üzere dört maddede sınıflandırılır. Bu tez çalışmasında biyoseramik sınıfına giren alkali metal oksit olan Na_2O, K_2O ve Grossular, Pyrope, Cordierite, Diopside, Kyanite, Fluorapatit, ve kompozit grubuna giren Bor Nitrürün atomik statik yapısal ve termodinamik özellikleri hesaplanmıştır. Nano boyutta değişen özellikleri atomik simülasyon metodları ile hesaplanmıştır.

2.1.1 Biyoseramikler

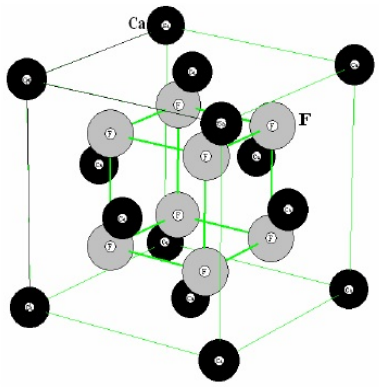
Milyonlarca yıl öncesinde insanların göçebe avcılıktan yerleşik tarımsal yaşama geçişinde en büyük faktör ateşin keşfiyle, kilin seramik çanak çömleğe dönüştürülmesi olmuştur. Seramiklerin insan yaşamında yarattığı bir diğer büyük devrimse, geçtiğimiz 40 yılda vücudun zarar gören veya işlevini yitiren parçalarının tamiri,yeniden yapılandırılması ya da yerinialması için özel tasarımlı seramikler“biyoseramikler”olarak

adlandırılır. Biyoseramikler, gözlük camları, teşhis cihazları, termometreler,doku kültür kapları, endoskopide kullanılan fiber optikler gibi sağlık sektöründe çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Çözünmez gözenekli camlar, enzim, antikor ve antijen taşıyıcı olarak da kullanılmaktadır. Seramikler, dişçilikte dolgu malzemesi, altın porselen kaplama, protez parçaları olarak ve diş tedavisi dışında da sertdoku implantı olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Biyoseramikler, polikristal yapılı seramik (alüminave hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktifcam seramikler veya biyoaktif kompozitler(polietilen–hidroksiapatit) şeklindetasarlanabilirler. Kimyasal reaktifliklerine göre biyoinert (oksit seramikleri), biyoaktif (kalsiyum seramikleri) ve biyobozunur (cam seramikleri) olmak üzere üç grupta incelenebilmektedir. Bu çalışmada her gruptan örnekler seçilmiş ve statik yapıları ve sıcaklıkla değişen termal özellikleri MD simulasyonları ile incelenmiştir.

Alkali Metal Oksitler

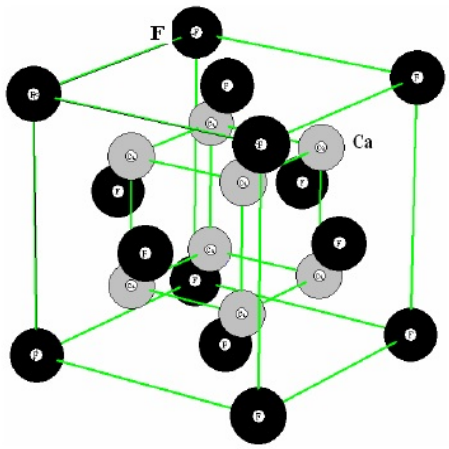
Alkali metal oksitler yüzey merkezli kübik antiflorit (anti-CaF_2) yapı uzay grubu $F_{m\text{-}3m}$ (Patterson uzay grup: 225) kristalize olurlar **[**28**]**. Antiflorit yapı, florit CaF_2 yapının antimorphik halidir, kısaca, metal atomları ile Flor atomlarının yerdeğiştirmiş halidir. Florit yapıya kıyasla, antiflorit yapı daha az kompakt (sıkıştırılmış) kristal yapıya sahiptir. Bu kristallerin katyon ve anyon alt örgüsü farklı simetriye sahiptir. Florit yapı, FCC örgünün katyon formu ve basit kübik örgünün anyon formudur. CaF_2 yapıda, kalsiyum iyonları yüzey merkezli örgünün köşelerinde ve flor iyonları FCC örgünün yüzeylerinde yer alır. Her bir kalsiyum iyonu, sekiz flor iyonu ile çevrilmiştir ve her flor iyonu dört kalsiyum iyonu ile koordinedir. Anti-florit yapıda, katyon ve anyon konumları yerdeğiştirmiştir. M_2O (M=Li,Na,K ve Rb) bileşenlerinde, oksijen atomu (0;0;0) konumunda, M atomları (0.25, 0.25, 0.25) ve (0.75, 0.75, 0.75) indirgenmiş (fractional) konumlarındadır. Şekil 2.1'de florit yapının birim hücresi gösterilmektedir **[**29**]**.



Şekil 2.1 Florit (CaF_2) tip yapının birim hücresi.

Şekilde, her bir kalsiyum iyonu sekiz flor iyonu ile çevrelenmiş ve her flor iyonu dört kalsiyum iyonu ile koordine edilmiştir. CaF_2 yapıda dört kalsiyum iyonunun indirgenmiş konumları (0,0,0); (0,0.5,0.5); (0.5,0,0.5); (0.5,0.5,0) ve sekiz flor iyonunun indirgenmiş konumları (0.25,0.25,0.25); (0.25,0.75,0.75); (0.75,0.25,0.75); (0.75,0.75,0.25); (0.75,0.75,0.75); (0.75,0.25,0.25); (0.25,0.75,0.25); (0.25,0.25,0.75) şeklindedir.

Anti-CaF_2 tip yapının birim hücresi Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Flor iyonu köşelerde ve yüzey merkezli konumda yer alırken kalsiyum iyonu florun oluşturduğu dörtyüzlünün (tetrahedra) içinde yer alır.



Şekil 2.2 Antiflorit (Anti-CaF_2) tip yapının birim hücresi.

Her bir flor iyonu sekiz kalsiyum iyonu ile çevrili ve her kalsiyum iyonu dört flor iyonu ile koordine edilmiştir. Anti-CaF_2 yapıda dört flor iyonu (0,0,0); (0,0.5,0.5); (0.5,0,0.5); (0.5,0.5,0) ve sekiz kalsiyum iyonu (0.25,0.25,0.25); (0.25,0.75,0.75); (0.75,0.25,0.75); (0.75,0.75,0.25); (0.75,0.75,0.75); (0.75,0.25,0.25); (0.25,0.75,0.25); (0.25,0.25,0.75) konumunda yer alır.

Alkali metal oksit malzemeler dijital kamera, dizüstü bilgisayar ve cep telefonları gibi taşınabilir elektronik cihazlar için güç kaynakları olarak ve yakıt hücreleri, gaz dedektörleri ve ultraviyole uzay teknolojileri cihazlarında kullanılır **[**5,6**].** Bu iyonik bileşenler yarıiletken yüzeylerin oksidasyonu artırmada, katalik reaksiyonlar ve fotokatot gelişiminde önemli rol oynar **[**3,4**].** Ayrıca yakıt pilleri, yarıiletken gaz dedektörleri **[**6**]** ve katı hal pillerin **[**5**]** kullanımında umut verici aday malzeme olarak görülmektedir.

Bu malzemeler üzerine ilk bilgisayar deneyleri Dovesi ve arkadaşları **[**30**]** tarafından rapor edilmiştir.Yazar, CRYSTAL code kullanarak Na_2O, K_2O için bağlanma enerjisi, denge geometrisi, örgü parametresi, elastik sabit, bulk modülü veΓ-nokta fonon frekanslarını hesapladı. Ayrıca, Hatree –Fock yaklaşımında atomik orbitallerin lineer birleşimi ve bütünelektron potansiyelleri kullanarak 0 K'de ki örgü parametresi ve kohesif enerjiyi deneysel değer ile uyumlu buldular. Cancarevic ve arkadaşları LCAO metodu ile basınç altında alkali metal oksitlerin kararlılığını çalışmışlardır **[**31**].** Aynı malzemelerin elektronik bant yapısı, optik bant boşluğu Zhuravlev ve arkadaşları **[**32**]** tarafından kendisiyle uyumlu (self consistent) pseudopotansiyel metod kullanılarak da çalışılmıştır. Alay ve arkadaşları tarafından **[**33**]** alkali metal oksitlerin elektronik bant yapısı GGA yaklaşımı kullanılarak hesaplanmış ayrıca elektron yoğunluğu ve elektronik özellikleri analiz edilmiştir. Hesaplamaları DFT dayalı FP-APW+lo metod kullanılarak WIEN2K kodu ile yapılmıştır.

Moakafi ve arkadaşları **[**11**],** alkali metal oksitlerin yapısal, elektronik, optik özelliklerinin hesaplanmasında, Dirac **[**34**]** tarafından sunulan genelleştirilmiş gradyan yaklaşım fonksiyonuna (GGA) ek olarak Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) GGA ve LDA yöntemleri kullanarak DFT hesaplamaları yapmış ve farklı değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonellerin performansını karşılaştırmıştır.

Na_2O

Sodyum altıncı kabuk elementidir ve yüksek reaktivitesi nedeniyle ne sodyum (Na) nede sodyum oksit (Na_2O) doğal olarak oluşur. Na_2O'ın üretilmesindeki zorluk sebebiyle çok az deneysel çalışma yapılmıştır. Fakat bu zorluklar bilgisayar metodlarındaki gelişmeler ile aşılabilir. İlk deneylerde, Zintl ve arkadaşları tarafından [28] toz kırınımı kullanarak oda sıcaklığındaki örgü parametresini hesaplanmış ve kohesif enerjisi elde edilmiştir [35].

Na-O'ın önemli kimyasal bileşenleri Na_2O, Na_2O_2, NaO_2'dir [36]. Na_2O'ın entalpisi, 298.15 K ve 1300 K arasında Fredrickson ve Chasanov [37] tarafından hesaplanmıştır. Yazarların ölçümleri ile Na_2O'nun, sıcaklık artışı ile antiflorit yapıdan başka faza geçtiğini göstermiştir. Bu faz geçişi, Bouaziz ve arkadaşları [38] tarafından 1023.2 K ve 1423.2 K'de katı-katı faz dönüşümü şeklinde gözlenmiştir. Anti-CaF_2, anti-$CdCl_2$, anti-$PbCl_2$ ve anti-CdI_2 yapılarında bulunan Na_2O'nun,973 K'in yukarısında bozulduğunu rapor eden deneysel çalışma da mevcuttur [31].

K_2O

K_2O görünüşü açık sarı renkli ve kokusuz ve katı görünümündedir. Erime noktası 1010 K 'dir. K_2O deneysel olarak çalışmak zordur çünkü K_2O'nun yalıtım niteliğinin çok olması fotoemisyon ölçümlerini problemli hale getirir [**9**]. K_2O 623K-703K'aralığında bozulur ve termodinamik özellikleri çok az çalışılmıştır. 645 K'in yukarısında hekzagonal faza dönüşür [39]. K_2O, anti-CaF_2, anti-$CdCl_2$, anti-$PbCl_2$ ve anti-CdI_2 yapılarında bulunur [31]. Cancarevic tarafından [31] K_2O için basınç altında faz dönüşümü araştırılmıştır. Farklı fazlara sahip K_2O için HF ve DFT bazında enerji, örgü sabiti ve bulk modülü hesaplanmıştır.

Grossular

Mineral grubunun garnet serisinin kalsiyum-alüminum türü bir taşı olan Grossular, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ garnet ailesinin kalsiyum bakımından en önemli üyesidir. Şekil 2.3'de doğal grossular taşı verilmiştir. Magnezyum ve demir açısından zengin garnetlerin yerine, kalsiyum açısından zengin garnetlerin yüksek sıcaklık ve basınç faz dengesi çalışmaları kısıtlıdır. Yüksek sıcaklık ve basınçta kalsiyum açısından zengin garnetlerin dönüşümlerinin çalışmaları, deneysel sonuçlar ile sismolojik gözlemler arasındaki farklılıkları daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunabilir. Camların yapısal ve dinamik özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak için Zhao ve arkadaşları [40] nötron

kırınımı ve esnek olmayan nötron saçılması ile grossular'ın statik yapı ve titreşim yoğunluğunu incelemişlerdir. Grossular'ın 100 K ve 500-550 K arasındaki yapısı tek kristal X ışını ile belirlendi ve sıcaklığa bağlı titreşimlerin genliğine göre X bölgesindeki katyonların davranışları analiz edildi. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta grossular için birkaç deneysel çalışma olmasına rağmen faz dönüşümü hakkında sonuçlar tartışmalıdır. Lazer ile ısıtılmış elmas hücresi'den soğutulan örnekler analiz edilerek Mao ve arkadaşları **[**41**]** ve Liu **[**42**]** ilk kez 30 GPa ve 1300 K'de grossular'ın faz dönüşümünü rapor etmişlerdir. Liu 1979 'da **[**42**]** grossular bileşimi ile yeni bir tetrahedral faz rapor ederken Mao ve arkadaşları **[**41**]** CaSiO3 cam corundum (Al_2O_3'ün kristal formu) ayrışmasını rapor etti. Grossuların yüksek basınç (30 GPa)ve yüksek sıcaklık şartları altında faz geçişleri rapor edilmiştir **[**42**].**

Silikaların termodinamik özellikleri magma oluşumu, taşıma ve magmatik kayaların evrimi gibi magmatik özellikleri anlamak için önemlidir. Yoğunluk ve bulk modülü gibi özelliklerin belirlenmesi,magmaların aşağı iniş ve yukarı tırmanışı açıklamak ve derinlikteki magma sıvılarının yoğunlaşmasını tahmin etmeye yarar. Doğal ve sentetik silika eriyiklerin bulk modülü 20 GPa'dır **[**43**].** Askarpour ve arkadaşları **[**44**]** silika eriyiklerin sıkılaştırılabilirliğinin mekanizmasını daha iyi anlamak amacıyla $CaMgSi_20_6$ (diopside), $CaAl_2Si_2O_8$ (anorthite) and $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ (grossular)'ın oda sıcaklığından 1400 K'e kadar Brillouin saçılma deneyleri ile kesme ve sıkışma dalga hızları ölçmüşlerdir.



Şekil 2.3 Grossular taş örneği **[**45**].**

Grossular %26.69 kalsiyum, %11.98 Alüminyum, %18.71 Silisyum, %42.62 Oksijen'den veya %37.35 CaO, %22.64 Al_2O_3, %40.02 SiO_2'den oluşmuştur **[**46**].**

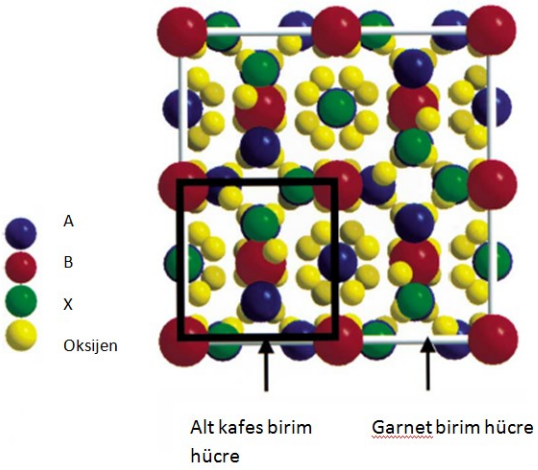
Pyrope

Pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ garnet ailesinin en önemli ve en bol üyesinden biridir. Silikat garnet, birçok bazalt bileşimlerinde mineral ve pirolitik mantoda en önemli ikinci mineraldir. Garnetlerin yüksek basınç ve yüksek sıcaklık çalışmaları mantlenin geçiş bölgesinin orta alt bölümünün yapı çalışmaları dikkat çekmiştir. Garnetlerin yüksek basınç ve yüksek sıcaklık deneysel çalışmaları 660 km derinlikte 25 GPa ve 1773 K 'de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ pyrope **[**47**],** 26.5 GPa ve 1773K'de $Mg_4Si_4O_{12}$ majorite **[**47**],** 20–21 GPa ve 1473–1873 K'de $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ almandine **[**48**]'**de garnetler arası geçişler meydana gelmektedir.

Garnetlerin bir sınıfı, Ia-3d uzay grubunun silika garnetleri, doğada yaygın olarak ortaya çıkar ve çok büyük basınç ve termodinamik olarak kararlıdır. Birçok silikat yapı ile karşılaştırıldığında basınç ve sıcaklıkla karasızlığı ve faz geçişi pek yoktur. Garnetin statik yapısal özellikleri oda sıcaklığında kırınım deneylerine bağlıdır ve ilk yapı tayini **[**49**]** tarafından yapılmıştır.

Garnetlerin genel formulu $A_3B_2(XO_4)_3$ şeklindedir(A bölgesi Fe, Ca,Mg ve Mn, B bölgesi Fe, Al ve Si. X bölgesi genelde Si). Burada A dodekahedral (on iki yüzlü) bölgesinde yer alır (24-(c) Wyckoff notasyonunda), B oktahedral (sekiz yüzlü) bölgede yer alır (16 (a) Wyckoff notasyonunda), X tetrahedral (dört yüzlü)) bölgede yer alır (24 (d) Wyckoff notasyonunda) O iyonu genel pozisyonda yer alır (96(h) Wyckoff notasyonunda). Dodekahedral, oktahedral ve tetrahedral bölgesi garnet yapıda birbirinden bağımsızdır. Dodekahedral bölgesi iki bağımsız atomlararası katyon ve anyon mesafesi ile karakterize edilir ve diğer bölgeler her biri için bir yapısal parametre ile tarif edilebilir **[**50**].**

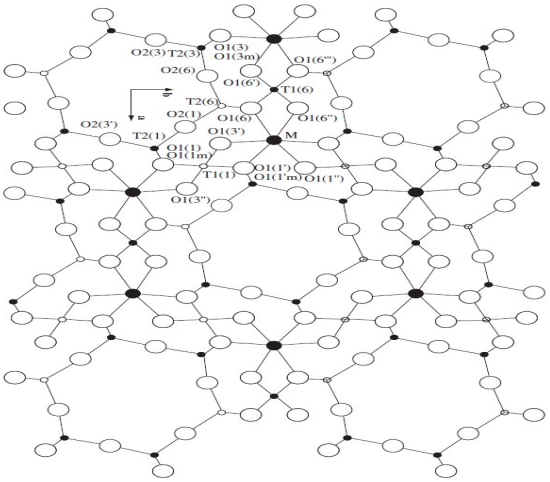
Şekil 2.4'de garnet birim hücresi gösterilmiştir.Garnetlerin birim hücrelerinde çok fazla atom olması ve karmaşık yapısına rağmen silikaların titreşim spektroskopik çalışmaları mükemmel bir referans sistemini temsil eder.



Şekil 2.4 Garnet birim hücresinin gösterimi.

Cordierite

Cordierite, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, silika cam olduğu için Grossular gibi aynı magmatik sürecteki uygulama ve öneme sahiptir. Düşük termal genleşme katsayısı, düşük dielektrik sabiti, yüksek direnç ve yüksek kimyasal ve mekanik stabiliteye sahiptir.. Cordierite, otomobil egzoz emisyonları ve bir gaz türbini motoru için bir ısı eşanjörü gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Cordierite, iki faza sahiptir: biri ortorombik düşük sıcaklık fazı (uzay grubu Cccm) ve diğeri hekzagonal yüksek sıcaklık fazı (uzay grubu P6/mcc) **[**51**].** Cordierite'in yapısal özelliği altı elemanlı bir halkadır bu Şekil 2.5'te verilmiştir **[**52**].** Bu şekilde Oksijen atomu geniş açık daireler, Mg atomu geniş içi dolu daireler, Al atomu küçük açık daireler ve Si atomu küçük içi dolu daireler ile gösterilmiştir.

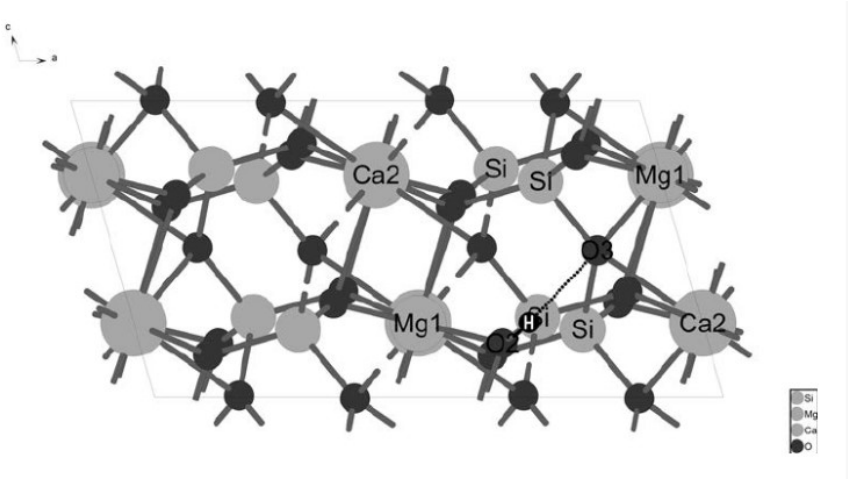


Şekil 2.5 Düşük sıcaklık cordierite'nin (001) düzlemindeki kristal yapısı.

Ikawa ve arkadaşları [53] Fe, Mn, Ga ve Ge katkılı yüksek cordierite minerallerde kristal yapı farklılıklarını açıklamışlardır. Vepa ve Umarji [54] X ışını difraksiyon tekniği ile cordieritenin termal genleşme üzerindeki kalsiyum atomunun yerdeğiştirme etkisini araştırmıştır. Miyake tarafından [51] MD simülasyon metodu ile cordierite'nin termal genleşmesi üzerine Mg, Al, Si katyonlarının iyonik büyüklüklerinin etkisi araştırılmıştır. Winkler ve Dove [55] tarafından cordierite için örgü enerji minimizasyonu ve örgü dinamik hesaplamaları yapılmıştır.

Diopside

Diopside ($CaMgSi_2O_6$) silika cam olduğu için magmatik süreçteGrossular ile aynı uygulama ve öneme sahiptir. Yerkabuğunda ve üst mantoda bulunan kalsiyum-taşıyan klinopiroksenlerin magnezyum açısından zengin uç üyeden biri diopside'dır. Diopside'ın kristal yapısını modellemek oldukça zordur [56]. Şekil 2.6 diopside kristal yapısını göstermektedir [57].



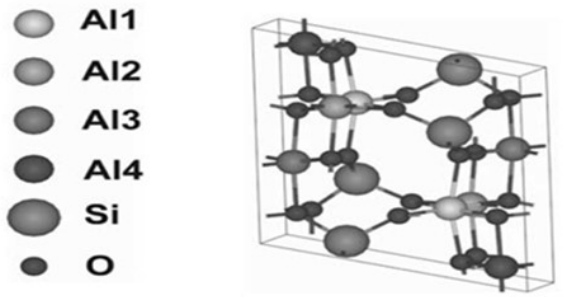
Şekil 2.6 Diopside kristal yapısı.

Thompson and Downs tarafından [58] tarafından bildirilen deneyler, 10 GPa'ya kadar yapısal veriler sağlamaktadır.Bir elmas örs hücresinde sıkıştırılmış doğal bir tek kristalden toplanan bu veriler, Tribaudino ve arkadaşları [59] tarafından elde edilen sonuçlar ile uyumludur.Diopside, C2/c uzay grubunda kristalleşirken, bağ uzunlukları eşit değildir. Tüm Si-O bağları farklı uzunluktadır. M1 sekizyüzlü Mg-O bağları ve M2 bölgesinde Ca-O bağ uzunlukları farklıdır. Bu yapısal gelişimin deneysel süreci Levien

ve Prewitt [60]'a aittir. M2 bölgesi, katyon bölgesi ile basınç ile sıkıştırılabilir iken Si bölgesi daha az sıkıştırılabilir. Winkler ve Dove [55] tarafından diopside için örgü enerji minimizasyonu ve örgü dinamik hesaplamaları yapılmıştır. Örgü sabiti, elastik sabit ve bulk modülü hesaplanmıştır.

Kyanite

Al_2SiO_5'ın farklı uzaylardaki çeşitleri kyanite, siliminate, andalusite'dir. Kyanite, Al_2SiO_5'ın yüksek basınç ve yüksek sıcaklık çeşididir [61] ve 1 GPa'dan 16 GPa basınca kadar kıtasal kabuk malzemeler için etken fazdır [62]. Paragonit, zoisit, kansonit, pompelit, kloritoid, staurolit ve stişovit gibi fazları kapsayan çok sayıdaki jeolojik reaksiyonda önemli rol oynar. Bu reaksiyonları ve bunların faz ilişkilerini tam olarak anlamak için, kyanite'nin termodinamik özelliklerini doğru bir şekilde anlamak gerekir [63]. Kyanite için kristal yapısı Şekil 2.7'de ölçekli bilyalar ve çubuklar kullanılarak gösterilmektedir [64]. Şekil 2.7'de görüldüğü üzere, kyanite'de bütün Al atomları altı katlı Oksijen atomuna bağlıdır. Kyanite 4 Alimunyum bölgesi, 2 Silisyum bölgesi, 10 farklı Oksijen bölgesi olmak üzere 16 eşdeğer olmayan atomik türe sahiptir.Birim hücresinde 8 tane Al atomu, 4 tane Si atomu ve 20 tane O atomu olmak üzere toplam 32 atom içerir.



Şekil 2.7 Kyanite kristal yapısı.

Kyanite, cam ocakları, çimento fırınları, yanma odaları ve buji, akustik fayans, yüksek gerilim izolatörleri, fren balataları gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır ve yüksek alümina refrakter ürünler (atese dayanıklı malzeme) için hammaddedir. Kyanite, düşük termal genleşme, düşük termal kapasite ve mükemmel sürünme direnci ile

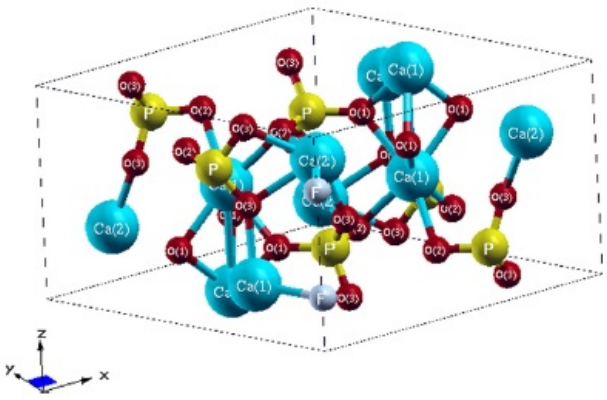
birlikte ciddi kimyasal ortamlardaki yüksek sıcaklık mukavemeti ve kararlılığı nedeniyle yapısal ve işlevsel seramikler için popüler bir aday haline gelmiştir **[**65**].** Kyanite 'nin çeşitli fiziksel koşullar altında kristal yapısı çalışılmıştır **[**66**].** Yang **[**67**]** kyanite için örgü sabiti, atomik konumu hesaplamıştır.

Fluorapatit

Kalsiyum fosfatlar ve özellikle apatit $Ca_5(PO_4)_3X$ (X=F, Cl, OH) tıp, malzeme bilimi ve jeoloji gibi birçok alanda uygulama alanlarına sahip olması nedeniylebilim dünyasında ilgi çekmiştir. Apatitler değişik atomik yerdeğiştirmelere ve kusurlara sahip olduğu için yer kabuğunda bol miktarda bulunur ve deniz ortamında en bol bulunan kaynak olarak düşünülür **[**68**].** Apatitler biyouyumluluk ve biyoaktivite gösterdikleri için biyomateryal alanında da ilgi çekmişlerdir. Fluorapatit (FAP) $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, osteoiletkenlik özelliklerinin yanı sıra yeni oluşan kemiğin büyümesini destekleme ve yönlendirme yeteneği gösterir. Apatit biyoseramikler, kemik onarımı ve büyütmede, bio-inert protezler için kaplamalar ve kemik yapımı için kullanılır **[**69**].** Hem katyon ve hem de anyon yerdeğiştirmesi, bu yerdeğiştirmelerin çok sayıda olması ve yapıları uygulama alanlarını genişletmiştir [**70**]. Cd (II) ve Cu (II) hem de U (IV) gibi çok sayıda iyonu dahil edilmesi ve yerdeğiştirilmesi ile ikameyi nükleer atık yönetimi ve suyun iyileştirilmesi için çekici kılmaktadır **[**71**].** FAP, katı hal diyot lazerleri için ilginç uygulamalara ev sahipliği yapmıştır **[**72**].** FAP içine, Sr ve nadir toprak elementleri ile katkı edildiğinde fotolüminasyon özelliklerini göstererek floresan lambalar veya plazma görüntüleme panelleri için fosfor olarak kullanılabilir **[**73**].** Dış uyarıcılara karşı FAP'ın tepkisinin bilinmesi, yapısal özelliklerinin bilinmesi ve diğer apatit ailesi ile yapısal benzerliği nedeniyle bu materyalin anlaşılması hem diğer apatit ailesi için referans hemde bilim için büyük önem taşır. Literatürede çözünürlük, kristalleşme, iyon değişimi çalışması ve titreşimli spektroskopik teknikler kullanılarak FAP'ın özellikleri ağırlıklı olarak çalışılmasına rağmen FAP'ın basınç altındaki davranışı nispeten az sayıda çalışılmıştır **[**74**].** Calderin ve arkadaşları **[**75**],** farklı apatitlerin elektronik ve kristalografik yapıları üzerine bazı çalışmalar yapmıştır. Hesaplamalar, apatitlerin c kanalında farklı anyonların bulunması konusunda oldukça esnek olduğunu göstermiştir. Rulis ve arkadaşları **[**76**]** fluorapatit için. kristal yapıları ve yüzeyleri içeren sistematik çalışmalar yapmış ve Menéndez ve arkadaşları **[**77**]** FAP'ın elastik sabitlerini

hesaplamışlardır. Bu araştırmaların sonuçları, fluorapatitin altıgen düzlemde katı olduğunu ve altıgen eksen boyunca peryodik olduğunu gösterdi. Kristal sonlandırma işleminde, atomların periyodik düzenlemesi aniden kesilir ve atomlar arasındaki etkileşimler, yük dağılımı ve elektronik durum da dahil olmak üzere bir dizi önemli değişikliğe yol açan yeni yüzey oluşur. Çeşitli atomları içeren farklı terminasyonlar yüzey sentezi, yüzey modifikasyonu ve reaktifin mineral yüzeyindeki etkileşimi gibi yüzey özelliklerini doğrudan etkileyebilir. Qiu ve arkadaşları tarafından FAP'ın (001) yüzeyinde moleküler bağlanma özelliklerini çalışılmıştır **[**78**]**.Günümüzde bilgisayar metodlu hesaplamalar, apatitlerin yapısını analiz etmek ve modellemede atomların fiziksel ve kimyasal özelliklerini tahmin edebilmek için etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Ab initio Hartree-Fock yöntemi, MD simülasyon ve yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak elektronik yapı, yük dağılımı ve atomik konfigürasyonun yorumlanması için apatitlere ilişkin çeşitli teorik çalışmalar yapılmıştır. Matsunaga ve Kuwabara **[**79**]** katı ve sulu çözelti arasında kimyasal denge altında kusur kararlılığını analiz etmek için toplam enerjilerin termodinamik özelliklerini hesaplamışlardır.

FAP, $P6_3/m$ uzay grubunda hekzagonal kristal yapıda kristalleşir. Birim hücresinde 42 atom içerir. Bu yapıda PO_4^{-3}, Ca atomlarının bulunduğu bölgede iki kanallı dörtyüzlü form oluşturur. Birinci kanalda, üç katlı eksen boyunca dört tane Ca1 atomu (4f konumlu) ile doludur. Şekil 2.8'de kaynak [79] dan alınan FAP birim hücresinin gösterimi verildi.C eksenine paralel sütunlarda dizilen Ca atomlarının her biri, 6 tane kısa ve üç tane uzun Ca-O bağları ile CaO9 çokyüzlüden oluşan ve 3 tane O1, 3 tane O2, 3 tane O3'den oluşan 9 tane oksijen atomu ile çevrilir.



Şekil 2.8 FAP birim hücresinin gösterimi [79].

En büyük bölge olan ikinci kanal altı katlı eksen boyunca oksijen atomları ve 6 tane diğer Ca2 atomu ile (6h konumlu) kaplanmıştır. Ca atomu, 6 tane O1,O2, 4 tane O3 atomu ile çevrelenen C atomu ve flor atomu ile düzensiz CaO6F çok yüzlü oluşmuştur. Diğer yandan Ca2 atomu, altı katlı eksen üzerine yerleşmiş z=1/4 ve ¾ 'de iki eşkenar üçgen köşelerinde yerleşmiş ve flor iyonuda 2a konumunda yerleşmiştir **[**80**].**

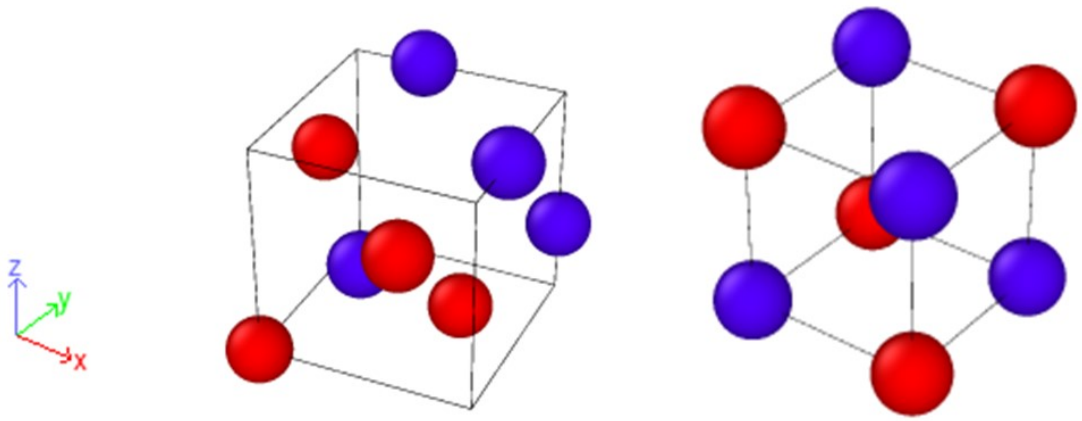
2.1.2 Kompozitler

Kompozit, farklı kimyasal yapıdaki iki yadadaha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu malzeme olarak tanımlanır **[**81**].** Bu tezde kompozit sınıfına giren Bor Nitrür çalışılmıştır.

Bor Nitrür (BN)

III-V Nitrür bileşenlerin ilgi çekici olmaları, geniş aralıklı yarıiletken olmaları ile ilgilidir. Bu malzemeler yüksek sıcaklık koşulları altında ve elektromanyetik spektrumun görünür ultraviyole bölgelerinde opto ve mikro elektronik cihazların teknolojik gelişimi için umut vaat eden materyallerdir. Bunun nedeni, geniş bant aralığı, düşük yoğunluk, düşük dielektrik, yüksek termal iletkenlik gibi benzersiz fiziksel özelliklere sahip olmalarıdır. BN'nin kübik fazı, aşırı sertlik, kimyasal inertlik, yüksek erime sıcaklığı ve yüksek termal iletkenlik gibi olağanüstü özelliklere sahiptir. Kübik BN , karbon fazlarına benzer katı fazlar sergiler:laboratuarda, basınç altındaki kübik ZnS faz başarıyla sentezlenmiştir **[**82**].** Yüksek sıcaklık ve basınçta hekzagonal form wurtzit yapıya dönüştüğü bilinmektedir **[**83**].**

Şekil 2.9'da a) ZnS b) NaCl yapıdaki BN için birim hücre gösterimi verildi. Mavi atomlar Bor, kırmızı atomlar Nitrür göstermektedir.Altıgen ve ZnS fazları için BN'nin elektronik ve yapısal özellikleri çalışılmıştır. Takahashi ve arkadaşları **[**84**]** varyasyonel hücresel yöntem kullanarak ZnS fazın bant yapısını hesaplamışlardır.Catellani ve arkadaşları **[**85**]** tam potansiyel lineer eklemeli düzlem dalga metodu (FP-LAPW) kullanarak hekzagonal formun yüzey ve bulk elektronik yapılarını çalışmışlardır. ZnS yapısı için durum denklemi Knittle ve arkadaşları tarafından [**20**] yüksek güvenilirlikle teorik ve deneysel olarak belirlenmiştir.



(a) (b)

Şekil 2.9 BN birim hücresinin gösterimi.a) ZnS b) NaCl yapı

Ahmed ve arkadaşları [86] BN'nin dört fazına ait (ZnS, wurtizt, altıgen ve rhombohedral) yapısal ve elektronik özelliklerini çalışmışlardır fakat bu dört faz arasındaki basınçla faz geçisini belirleyememişlerdir. Saib ve Bouarissa [87]'nın normal ve yüksek basınçta ZnS yapıdaki BN'nin yapısal, elektronik, kimyasal bağlanma ve elastik özelliklerini hesapladıkları çalışması, BN'nin 506.08 GPa basınçta ZnS fazdan kayatuzu (NaCl) faza geçiş yaptığını belirtmektedir. Fakat kaya tuzu fazının elektronik özelliklerini vermemişlerdir. Zaoui ve Hassan [88] ZnS'den NaCl'ye faz geçiş basıncınıfarklı metotlar kullanarak 555 GPa - 850 GPa olarak belirlenmiştir. BN için basınca bağlı ZnS'den NaCl faza geçişi basınç değeri tartışmalı hale gelmiştir. Cui ve arkadaşları tarafından [89] bu tartışma giderilmeye çalışılmıştır. Yaptıkları çalışma ile diğer III-V nitrür bileşenlerinin yüksek basınç davranışlarını anlamaya yardımcı olmuş ve ZnS'den NaCl faza geçiş basınç değeri 1088 GPa olduğunu söylemişlerdir. Kern ve arkadaşları [90] ve Albe [91] kübik BN ve hekzagonal BN arasındaki sıfır nokta enerji farkının çok küçük (<10 meV) olduğunu öngörmüşlerdir. Sonuç olarak BN 'nin taban durumunun kübik BN olduğunu öngörmüşlerdir. Bu yöntemler nispeten kesin sonuçlar verirken çok sayıda atom veya daha uzun hesaplama gerektiren karmaşık sistemler için uygun değildir. Bununla birlikte, yarı iletkenler için Tersoff potansiyeli, metaller için gömülü atom yöntemi ve etkin orta teori gibi deneysel potansiyellerin, birçok alanda materyalin yapısını ve özelliklerini araştırmak için etkili olduğu kanıtlanmıştır. Moon ve

arkadaşları tarafından [92] Tersoff atomlararası potansiyel kullanılarak MD simülasyon ile yapısal özellikleri ve elastik sabitleri hesaplanmıştır. Kübik BN'nin bulk özellikleri, elastik sabitleri, debye sıcaklığı, termal genleşme katsayısı ve ısı kapasitesi gibi termodinamik özellikleri araştırılmıştır.

Sekkal ve arkadaşları kübik Bor Nitrür için çeşitli basınç ve sıcaklıklar altında MD simülasyon metodu ve faklı parametrelere sahip Tersoff potansiyeli kullanarak yapısal ve termodinamik özellikleri araştırmışlardır [21].

2.1.3 Nano Biyomateryaller

Nanoboyutlu malzemeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar son yıllarda tek başına önemli bir alan olma doğrultusunda büyük bir gelişme göstermektedir. Maddeler belli boyut aralığında bulk (hacimsel) yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilerler [93]. Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlan nanoparçacıklar ise nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır [94]. Nanomateryallerinözelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey hacim oranı olarak söylenebilir [95].

Küresel parçacıklı sistemde, D çaplı tek bir parçacığın alanı $a = \pi D^2$ ve hacmi $v = \pi D^3 / 6$ dır. Yüzey hacim oranı [96]

$$R = \frac{a}{v} = \frac{6}{D} \tag{2.1}$$

yazılır. Bu oran parçacık ebadı ile ters orantılıdır ve azalan parçacık ebadı ile artar. Bu durum, mol başına yüzey içinde geçerlidir. A alanı termodinamik değerlendirmeler için oldukça önemli bir niceliktir:

$$A = na = \frac{M}{\rho \frac{\pi D^3}{6}} \pi D^2 = \frac{6M}{\rho D} \tag{2.2}$$

Burada n mol başına parçacık sayısı, M molekül ağırlığı ve ρ materyalin yoğunluğunu göstermektedir. Yüzey hacim oranına benzer şekilde mol başına alan parçacık çapı ile ters orantılı olarak artar.

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, içi boş nanparçacıklar, nanotüpler, nanoteller, nanokabuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Tablo 2.1'de nanomateryallere aitgenel sınıflandırma verilmiştir. Parçacık boyutuüç önemli etkiye sahiptir: bunlardan birincisi örgü simetrisive örgü parametresi gibi yapısal karakterler, ikinci önemli etki metal oksitlerin elektronik özellikler ve üçüncü önemli etki ise yapısal özellikler ile ilgilidir **[**97**].** Kesin olmamakla birlikte, nanoparçacık sistemleri 1-10 nm boyutludur (ebatlıdır). Burada nanoparçacığın büyüklüğünü sınırlayan genel etki, parçacık boyutu arttıkça yüzey alanı/hacim oranının azalarak gözlenecek nano etkilerin seyrinin azalmasıdır. Bu durum her nano parçacık için, nanoparçacığı onun bulk halinden ayıran, kritik boyut niceliğinin araştırılmasını gerektirir. Oksit türü nanoparçacıklarda kullanılan temel örgü nedeniyle boyut daha fazla olabilmektedir. Mevcut kabul ile boyutları metalik nanotel ve nanotüpler ile boy ölçüşecek seviyededir (1-100nm). Gözenekli nanoparçacıklar, belirgin simetrisi olan nanoparçacığa oranla daha geniş yüzey alanı imkanı sunarlar ve bu durum özellikle istenmeyen maddenin gözeneklere tutunması ve ortamdan uzaklaştırılmasına imkan tanır.

Tablo 2.1 Nanomateryallerin sınıflandırılması

Materyal	Ebad	Örnek
Nano kristaller ve demetler (kuantum noktaları)	1-10 nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik materyaller
Diğer nanopartiküller	1-100 nm	Seramik oksitler
Nanoteller	1-100 nm	Metaller, yarı iletkenler,oksitler, sülfitler,nitritler
Nanotüpler	1-100 nm	Karbon, tabakalı metal kalkojenitler
Nano gözenekli katılar	0.5-10 nm	Zeolitler, fosfatlar
2-Boyutlu nanopartiküller	Birkaç nm^2- μm^2	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Yüzeyler ve ince filmler	1-1000 nm (kalınlık)	Çeşitli materyaller

Bu tezde biyoseramik sınıfına giren Na_2O, K_2O ve grossular nanoparçacık ve nanotel kompozit sınıfına giren Bor Nitrürnanotüplerinin atomik yapıları ve termal özellikleri hesaplanmıştır.

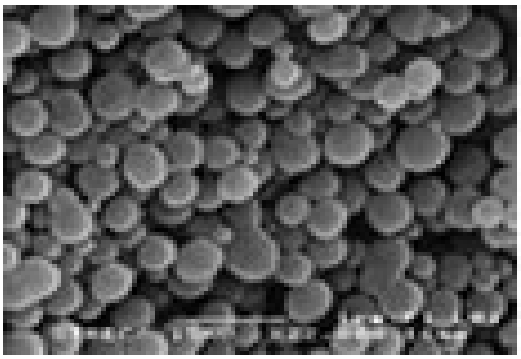
Biyoseramik Nanoparçacıklar

Biyoseramik nanoparçacıklar, ilaç taşıyıcı olarak kullanılabilen nanoparçacıklardır ve kanser tedavisinde umut verici alternatif sunmaktadırlar [98]. Antitümöral ilaçlar genellikle küçük boyutta bulunurlar ve sistemik dolaşımdan çok hızlı çıkarılır ve bu yüzden çok fazla dozajlara ihtiyaç duyulur. Ayrıca biyoseramik nanoparçacıklar,hidrofobik ilaçların veya makromoleküler maddelerin (proteinler, enzimler veya oligonükleotidlerin) iletimini iyileştirmek için ve birden fazla makromoleküler madde taşımak, nanotaşıyıcı içine bağlanan görüntüleme ajanları kullanarak ilaç dağılım sürecini gerçek zamanlı görselleştirmek gibi avantajlara sahiptir [98].

Nanoparçacıkların, köşe ve kenar yüzey bölgelerinde yüksek yoğunluk ve sınırlı boyuta sahip olmasından dolayı eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemesinin

yanında görünür ışık dalga boyundan daha küçük çapa sahip olması amacıyla içi boş nanoparçacıklar tercih edilmektedir. Bu haliyle içi boş nanoparçacık diğer normal (içi dolu) nanoparçacıklara göre fiziksel, optik, ısı transfer, dielektrik özellikler bakımından farklılık göstermektedir. Metal oksit içi boş nanoparçacıklar, yüksek spesifik yüzey alan, düşük yoğunluk ve daha iyi nüfuz etmenin benzersiz özelliklerine ve biyo-uygulama, kataliz, hafif yapısal malzemeler ve bir çok alanda yaygın uygulama potansiyeline ve farklı optik ve mekanik özelliklere sahiptir **[**99**].** Dielektrik cihazlar, ilaç dağıtım sistemleri, ayırma teknikleri, fotonik ve piezoelektrik gibi çeşitli teknik uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Dahası metal oksit nanoparçacıklar, boşluk yapısına fiziksel, kimyasal, elektriksel ve elektronik özellik ekleme gibi mikro yapıyı kontrol eden çok işlevli gelişmelerden dolayı ilgi çekmektedir **[**100**].**

Sodyum oksit ve potasyum oksit nanoparçacık ve nanokristaller, demirli ve demirli küresel yüksekyüzey alanlı oksit magnetik nanoyapılı parçacıklardır. Nano ölçekte sodyum oksit parçacıkları genel olarak 20-80 nm, 10-50 m^2/g aralığında yüzey alanına sahiptir. Sodyum oksit nanoparçacıkları, ultra yüksek saflıkta, yüksek saflıkta, şeffaf ve kaplanmış ve dağılan formlarda da mevcuttur. Nanosıvılar genellikle yüzey aktif madde veya yüzey şarj teknolojisi kullanılarak solüsyon içindeki nanopartiküller olarak tanımlanır.Şekil 2.10'da sodyum oksit nanoparçacık görünümü verilmiştir.



Şekil 2.10 Sodyum oksit nanoparçacık görünümü **[**101**].**

Nanotoz ve nanoparçacıklar lazer kırınımı ile partikül boyutu dağılımı ve çok noktalı korelasyon teknikleri ile yüzey alanı için kimyasal kompozisyon için analiz edilmiştir **[**101**].**

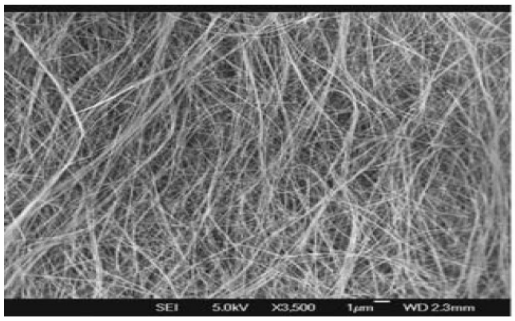
Biyoseramik Nanoteller

Biyoseramik nanoteller, biyoseramiklerin mekanik özelliklerini ve biyoaktivitesini iyileştirmek için reaktifve kimyasal sensör olarak kullanılır **[**102**].** Nanotel ile ilgili tüm araştırmacılar, nanotelleri canlı hücrelerle etkileşime sokmak için, elektronikte, fotonik aygıtlarda, enerji üretiminde, dönüşüm ve depolama süreçlerinde ve elektrofizyolojide kullanmak üzere potansiyel uygulamalarla birlikte yeni temel araştırmalar önermektedirler **[**103**].** Son yıllarda nanomalzemelerin sentezlenmesi, yüksek yüzey/hacim oranı, mükemmel kristal özelliklere sahip nanoteller yapılmasını sağladı **[**104**].** Metal oksit nanoteller, nanomalzemelerin bulk özelliklerinin yüzey etkisi üzerindeki etkisini araştırmak için mükemmel malzemelerdir çünkü atmosfere oldukça tepkiseldir, yüksek reaktiftir. Bu özellik gaz sensörü ve optoelektronik cihazlar gibi yeni nanoaletlerin yapı taşı olarak kullanılmalarını sağlamaktadır **[**105**].**

Biyokompozit Nanotüpler

Biyokompozit nanotüpler, nanoteknoloji, elektronik, optik ve diğer bilim ve teknoloji alanlarında olağandışı özelliklere sahiptir. Buna ek olarak, yüksek termal iletkenlik, mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı, nanotüpler çeşitli yapısal malzemelere katkı maddesi olarak uygulamaları bulunmaktadır. Tek katmanlı (tek duvarlı) ya da çok katmanlı (çoklu duvarlı) karbon nanotüpler mevcuttur **[**106**].**

Literatürde en az karbon nanotüpler kadar yoğun ilgiye maruz kalmış bir başka nano ölçekli bir yapı Bor Nitrür Nanotüpleridir (BNNT'ler). BNNT'ler tıpkı karbon da olduğu gibi optik, elektronik, transistörler ve enerji depolamasında uygulamalara sahip olup, yarı iletken ince filmlerde kullanım için idealdir.BNNT'lerin düşük sıcaklıkta ~18 ve ~46W/mK aralığında termal iletkenliğe sahip olduğu gösterilmiştir **[**107**].** Şekil 2.11'de 1500 ^{0}C'de oluşturulmuş ve saflaştırılmış çok katmanlı BNNT gösterilmektedir **[**25**].**



Şekil 2.11 Bor Nitrür nanotüplerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü **[**25**].**

BNNT, depolama malzemeleri **[**108**],** elektronik, biyosensörler ve yaşayan hücreler içinde biyolojik moleküller dağıtmak için moleküler taşıyıcılar olarak **[**109**]'**da kullanılmaktadır. BNNT yapısı karbon nanotübe benzerdir **[**110**],** fakat yüksek oksidasyon direnci gibi gelişmiş özellikler sergiler. BNNT, ark boşaltımı **[**23**],** laser ablasyonu **[**111**],** karbon nantüp CNT'lerden yer değiştirme reaksiyonları **[**112**]** vb uygulamalarla oluşturulabilir. Wang ve arkadaşları **[**113**]** düşük sıcaklıklarda (600 ^{0}C) , doğrudan saf BNNT oluşturmayı ilk kez başarmışlardır. Aynı yazarlar tarafından çok katlı BNNT sentezi de yapılmıştır **[**114**].** BNNT'lerin termal özelliklerine değinmek için, sıkı bağlama yöntemi, yoğunluk fonksiyonel teori ve valens kabuğu modeli de dahil olmak üzere çeşitli hesaplama yaklaşımları yapılmıştır **[**115**].**

MD simülasyonları, BNNT'nin aynı çap ve uzunluktaki karbon nanotüplere kıyasla üstün su geçirme özelliklere sahip olabileceğini göstermiştir **[**116**].** Herhangi bir kuvvet alanında tartışmasız en önemli terimler, BNNT 'ün davranışını simüle atmek için kullanılan Bor (B) ve nitrojen (N) arasındaki van der Waals parametreleri ve kısmi yüklerdir. Bu nanotübün diğer sistemlerle özellikle içine atomların ve moleküllerin geçmesi ile nasıl etkileşime girdiğini belirlemektedir. Dahası bor ile nitrojen arasındaki elektronegatiflik farkını yakalamak için bor ve nitrojen atomlarının yüklerini gerektiren kuvvet alanı önemlidir. Bu önemli fark karbon nantüplerle kıyaslandığında karbonun yükleri uç kusurların olduğu bölgeden ortaya çıkarken diğer yerlerde sıfırdır **[**117**].** Nirmala ve Kolandaivel **[**118**]** yoğunluk fonksiyonel teoriyi (DFT) B3LYP 6-31G** baz setiyle kullanarak bor ve nitrojen atomlarının yüklerini belirledikleri çalışmalarında, susuz izole edilmiş nanotüp ele alıp nantübün bir ucunu hidrojen atomlarıyla kaplayıp bulk nanotübün çevrisini simüle etmeye çalışmışlardır. Hilder ve arkadaşları **[**119**]** tarafından yapılan çalışmaya kadar bor ve nitrojen atomlarının van der Waals parametre

kuantum metodları kullanarak elde edilen klasik kuvvet alanı değerlerinden su ile BNNT etkileşme enerjisini kıyaslayarak kısmi yükleri hesaplamış ve su /nantüp etkileşme enerjilerini kuvvet alanına fit ederek van der Waals kuvvet alanı parametrelerini bulmuşlardır.

2.2 Atomik SimülasyonMetodları

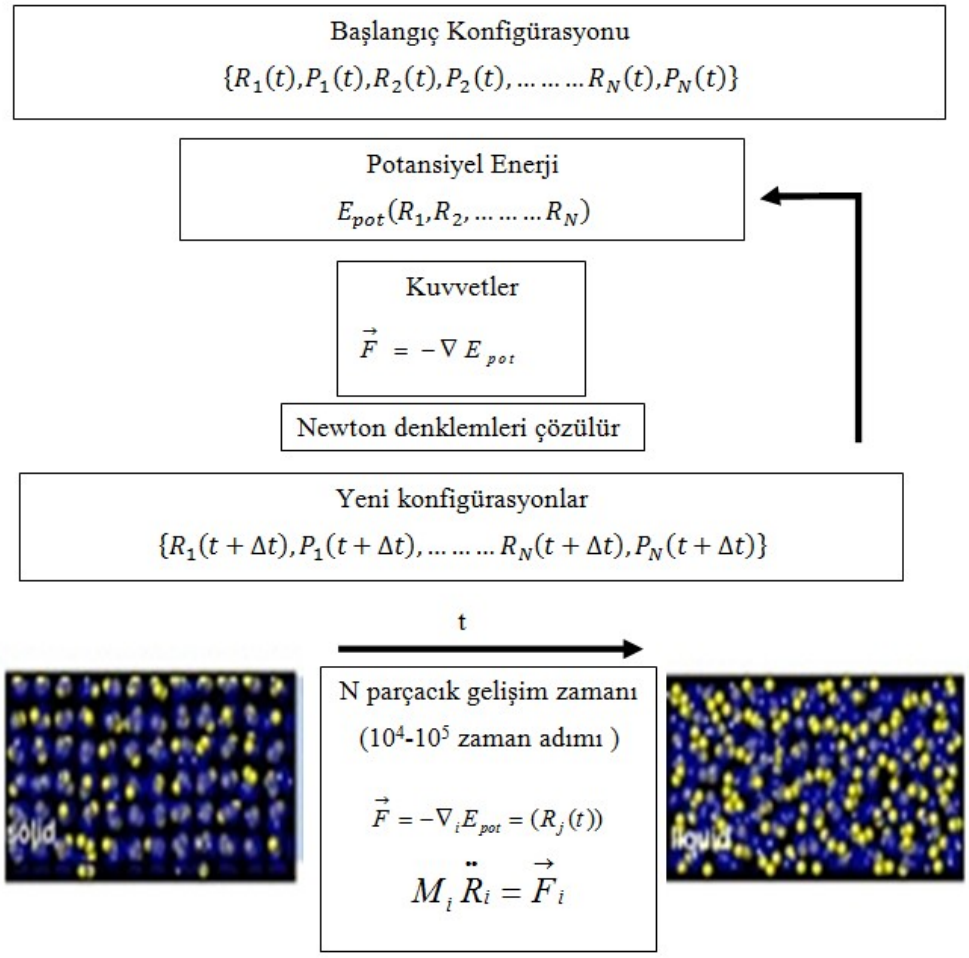
Bu tez çalışmasında biyomateryal ile ilgili hesaplamalar hem Moleküler Dinamik (MD) simülasyon metotları hemde Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) hesaplamaları yapılmıştır.

2.2.1. Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon Metodu

Bazı problemlerin istatistik mekanikte tam çözümleri mümkündür. Fakat bu tür direkt çözümü ulaşılabilen problem sayısı oldukça azdır. Diğer bazı problemlerin tam çözümleri olmasa da yapılacak yaklaşımlarla çözüme ulaşılabilir. Bu tip teorik çözümlerin doğruluğunu ispatlamak ve çalışmaların doğruluğunu ortaya koymak açısından simülasyonun önemi çok büyüktür. Teorik çalışmaları simülasyon çalışmalarıyla test etmek mümkün olduğu gibi tam tersi de yapılabilmektedir. Simülasyon sonuçları teorik sonuçların yanı sıra gerçek deney sonuçları ile de test edilebilir. Bu yapılacak test simülasyona temel olan modelin testidir.

Sonuç olarak eğer model gerçek deneylerle uyumlu sonuçlar verirse daha ileride yapılacak simülasyon çalışmaları, deneysel çalışmalar için yeni sonuçların hesaplanmasını sağlayacaktır.

Bir bilgisayar simülasyonunun ana fikri bir çoklu cisim sistemin konfigürasyonu nümerik hesaplamalarla üretilir ve bu elde edilen konfigürasyonla termodinamik özellikler hesaplanır. Moleküler Dinamik (MD) metotta klasik mekanik denklemleriçözülür ve her bir parçanın hareketi izlenir. Şekil 2.12'de Klasik MD simülasyonunun genel aşamaları için şeması verilmektedir.



Şekil 2.12 Klasik MD akış şeması.

MD moleküllerin Newton yasalarına uyan faz uzayı izlerini hesaplar. Newton yasaları kullanılarak hesaplanır. Sistemin tanımlanması Newton denklemlerinin yani bir hamiltonyen veya Lagranjiyen'in formülleştirilmesi ile sistem tanımlanabilir. MD metodu, hareket denklemini bir bilgisayarda sayısal olarak çözer ve sistemin statik ve dinamik özelliklerini elde eder. Bu sebeple uygun düzeltmeler yaparak denklemleri sayısal çözümler yapmaya hazırlamak gereklidir. Bilgisayarlı hesaplama metodlarının doğasının bir sonucu olarak, diferansiyel operatörlerin sonlu elamanlar yöntemiyle çözülmesinde bazı matematiksel hatalar çözümün içine girecektir. MD metodu, iki genel form içerir Bunlardan biri denge durumundaki sistem için, diğeri denge durumundan uzak sistem içindir. Örneğin mikrokanonik çerçevede (NVE) denge

durumu moleküler dinamiği sabit hacim (V) içindeki sabit sayıdaki (N) molekülden oluşan yalıtılmış bir sisteme uygulanır.

Sistem yalıtılmış olduğundan toplam enerji E sabittir. Dolayısıyla N, V, E termodinamik durum oluşturur. Simülasyonlar boyut olarak kısa mesafeli kuvvetlerle etkileşen parçacıklar sistemini incelemede kullanılırlar. Hız sınırlaması nedeniyle simülasyonlar 100-1000 ps'den daha küçük etkileşim zamanlı çalışmalar yapmaya uygundur. Yani simülasyon pek çok relaksasyon (gevşeme) zamanı içereceğinden, maddenin gevşeme zamanı yeterince küçük seçilmelidir.

MD simülasyonu, simülasyon işlemi süresince binlerce veri üretir. Örneğin; 100 atomluk bir MD simülasyon işlemi, her bir integrasyon adımında, 600 değer üretir. İntegrasyon işleminin binlerce adımdan oluştuğu göz önüne alınırsa, öyle bir işlem sonucu oluşan yüksek miktardaki veriyi hesaplamak ya da depolamak kolay değildir.

Faz uzayı izleri, MD simülasyonunun ilk ürünleridir. İzler kinetik teoriye, istatistik mekaniğe ve örneklendirme teorisine başvurarak araştırılır. İzler periyodik sınır koşullarına ve korunum yasalarına uyarlanarak denenirler. Tüm bu sonuçlar MD simülasyonunun temellerini oluşturur.

Kristal yapıdaki 500 bakır atomundan oluşmuş sistem üzerinde Gibson ve arkadaşlarının [120] yapmış olduğu simülasyon literatüre geçen MD simülasyonu olmuştur. Simülasyonun ilk ve ilkel halinin detaylı atomik inceleme yapılabilmesi Rahman [121], Verlet [122], Nose [123] gibi pek çok ismin katkıları ile mümkün olabilmiştir. Doğada bulunan maddeler her zaman boşluk ve safsızlık gibi yapısal kusurlara sahiptirler. Bu tip maddeleri modellerken sistemin büyüklüğünü bazen milyon atoma kadar arttırmak gerekmektedir. Bu durum bilgisayar olanaklarımızın çok üzerinde bir kapasiteye gereksinim duymaktaydı. Fakat son 10 yılda çok güçlü paralel hesaplama programlarının iyileştirilmesi ve algoritmalarının geliştirilmesi ile artık hesaplamalarda daha büyük sistemler oluşturmak mümkün olmaktadır.

MD simülasyonunda, klasik mekanikte iyi bilinen Newton hareket denklemi takip edilmektedir. N atomdan oluşan sistemdeki her bir i atomu için $\vec{r}_i$ kartezyen koordinatlarda konum ve $\vec{p}_i$ momentum olmak üzere Newton hareket denklemi;

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \tag{2.3}$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i \tag{2.4}$$

şeklinde yazılabilir. Burada m_ii atomunun kütlesi, ve $\vec{F}_i$, *i* atomuna etkiyen kuvvet vektörüdür. Kuvveti $U(r)$ gibi sistemin potansiyel enerji fonksiyonuna bağlı olarak yazmak istersek;

$$m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\nabla_i U(r) \tag{2.5}$$

şeklinde yazarız. Her hangi bir MD simülasyonunda ilk adım sistemdeki atomların konumlarını, kütlelerini, atom tiplerini, atomlararası bağlarını tanımlamaktır. Daha sonra atomik ivmelerin yeni pozisyonlar üzerinden tümlevlenerek (yeniden türetme)yeni kuvvetler türetilir. Verilen başlangıç pozisyonları ve hızları ile sistemin dinamiğinin belirlendiğini düşünebiliriz fakat bu durum zaman adımlarının tümlevlenmesi (yeniden türetme) sırasında oluşan hatalardan dolayı atomların gerçek yörüngelerinden sapmaları sonucunu doğurmaktadır. Dahası, $\vec{F}_i$ kuvvetleri bir potansiyel fonksiyonunun gradyanı olarak elde edilirken, parçacıkların pozisyonlarına bağlı bu potansiyeli nasıl buluruz sorusuyla karşılaşırız. Bu nedenle simülasyonun doğruluğunda en önemli unsur potansiyeldir.

MD simülasyonlarında kuvvet atomik koordinatlara bağlı olarak potansiyel enerji fonksiyonu *U* 'nun negatif gradyanı ile bulunmaktadır:

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U(r_1 \ldots\ldots r_N) \tag{2.6}$$

Sistemi gerçekçi bir şekilde tarif edebilmek için ilk adım analitik bir potansiyel formülü seçmektir. Potansiyel formları simülasyon amacımıza ve elimizde işlem gücünegöre iki-cisimli veya çok-cisimli potansiyeller arasından seçilmektedir. Tipik bir potansiyel form fiziksel ve geometrik özellikler gibi birçok fonksiyonu kullanarak oluşturulur. Ayrıca seçilen potansiyel parametrelerinin tartışılan gerçek sisteme benzemesi açısından çok önemlidir. Seçilen potansiyel parametreleri uygunluğu deneyler veya İlk Prensip Teorisiyle desteklenebilir. Belirli bir atomik konfigürasyon için üretilen bir potansiyel taşınabilirlik ilkesi diğer konfigürasyonlar içinde doğru sonuçlar verebilmelidir.

Verilen bir *t* anında sistemi oluşturan parçacıkların hız ve konumlarının seti sistemin kofigürasyonuolarak bilinir. İstatistik mekanik toplam enerji, hacim, sıcaklık gibi sabit termodinamik değişkenler ile uyumlu şartlar altında sistemin farklı konfigürasyonlarının seti olarak bilinen toplulukkavramını kullanır. Bilinen farklı topluluklar arasında bilgisayar simülasyonlarında sıklıkla kullanılanları sabit parçacık (N) sayısı, hacim (V) ve enerjiye (E) sahip mikro-kanonik (NVE) topluluğu, sabit parçacık sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (T) şartlarına sahip kanonik (NVT) topluluğu ve sabit parçacık sayısı, sabit basınç (P) ve sabit sıcaklık (T) şartlarına sahip izotermal-izobarik (NPT) topluluğudur.

Bu tez çalışmasında MD simülasyon hesaplamalarında NPT ve NVT kanonik topluluğu kullanılmıştır.

NPT Kanonik Topluluğu

Nosé [**124**] sistemin sıcaklığını sabit tutmak üzere, termal ısı deposunun yerini tutacak başka bir serbestlik derecesi ekleyerek, eşsıcaklıklı-eşbasınçlı bir başka topluluk oluşturmuştur. NPT olarak kısaca isimlendirilen bu topluluk, aslında Andersen 'in [**125**] NVT topluluğunun uzantısıdır. Genel işleyişi, enerjinin ısı deposundan ona değme durumunda olan sisteme doğru akması kabulüne dayalıdır.

NPT topluluğun $(\vec{q}_i, \vec{p}_i, s, V, t')$ sanal değişkenleri ile $(\vec{q}'_i, \vec{p}'_i, s, V, t')$ gerçek değişkenler arasında koordinat ölçeklemesi ile ifade edilen

$$\vec{q}_i^{\,'} = V^{1/3} \vec{q}_i \tag{2.7}$$

$$\vec{p}_i' = \frac{\vec{p}_i}{V^{1/3}s} \tag{2.8}$$

$$t' = \int_0^t \frac{dt}{s} \tag{2.9}$$

şeklinde ilişki bulunmaktadır. Burada *"s"* dış sistemin serbestlik enerjisi ve $\boldsymbol{q_i'}$ bileşenleri [0,1] aralığında ölçeklenmiştir. Genişletilmiş sistemin hamiltonyeni,

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m_i V^{2/3} s^2} + \phi(V^{-\frac{1}{3}}q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s) + \frac{p_v^2}{2M} + P_{ex}V \tag{2.10}$$

şeklindedir. Burada p_v *V*' nin eşlenik momentum, *M* hacim hareketi için bir kütle ve P_{ex} uygulanan dış basınçtır.

NVT Kanonik Topluluğu

İstatistik mekanikte sistem T sıcaklığında sabit hacim içinde sabit parçacık sayısına sahip olacak şekilde "kapalı sistem" olarak ele alınır. Bu şekilde sistemin dış parametrelerin değişimine vereceği cevap diğer termodinamik büyüklüklerin de hesaplanmasını sağlar. Dş parametre olarak sistem sıcaklığının kontrol parametresi olduğu topluluk *"*sabit NVT" topluluğu ya da "kanonik topluluk"olarak bilinir. Nosé **[**123**],** ve Hoover **[**126**]** faz uzayında kanonik topluluk şartlarını taşıyacak dağılım fonksiyonu veren bir yöntemi, simüle edilecek sistemi bir ısı banyosu ile bir araya getirerek bileşik sistem tanımlayarak öne sürmüştür. Alçak ve yüksek sıcaklıklardaki bu iki sistemin bir araya gelmesi ile birleşik sistemde enerji korunumunu bozulur ve simüle edilen sistemin davranışları sınırlandırılmış olur. Bu şekilde kanonik topluluk oluşturulmuş olur. Enerji korunumu "Birleşik sistem" için de geçerlidir, fakat sisteminin toplam enerjisinde küçük genlikli dalgalanmalar oluşacaktır. Yöntemin matematik formu sistemdeki parçacıkların konum ve momentumlarından ibaret olan dinamik değişkenlerine ilave hayali *s* koordinatı ve bu koordinata ait konjuge momentum *ps* tanımlanmasına dayalıdır **[**127**].** Eklenen ekstra serbestlik derecesi ısı banyosunu temsil etmektedir. Böylece dört sistem ortaya çıkar: gerçek (r_i, p_i) sistemi, sanal $(\tilde{r}_i, \tilde{p}_i)$ sistemi,

gerçek genişletilmiş (r_i, p_i, s, p_s) sistemi ve sanal genişletilmiş $(\tilde{r}_i, \tilde{p}_i, s, p_s)$ sistemi. Nosé'nin yaklaşımı genişletilmiş sistemin Hamiltonyeninin seçilebileceği bir yolun var olduğunu göstermek ve aynı anda gerçek sistemin değişkenleri ile sanal sistemin değişkenleri arasında bağlantı kurmayı sağlar.

Sanal sistemin hamiltonyeni,

$$H = \sum_{i \to N} \frac{\tilde{p}_i^2}{2ms^2} + H_1(\tilde{r}_{ij}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s) \tag{2.11}$$

şeklindedir. Bu ifadede *g* serbestlik derecelerinin sayısı, *kB* Boltzmann sabiti, *Q* koordinat hareketi ile bağlantılı parametre ve ise gerçek (r_i, p_i)ve sanal $(\tilde{r}_i, \tilde{p}_i)$ sistemlerdeki tüm parçacıkların kanonik konum ve momentum koordinatlarıdır. Sanal koordinatlar ve zaman,

$$r_i = \tilde{r}_i \tag{2.12}$$

$$p_i = \frac{\tilde{p}_i}{s} \tag{2.13}$$

$$dt = \frac{\tilde{dt}}{s} \tag{2.14}$$

olarak gerçek koordinatlar ile ifade edilebilir. Yukarıdaki ifadede *H*sanal ve gerçek sistemlerin potansiyel enerjisi olduğundan aynı ifadenin sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerini temsil etmektedir. Son iki terim ise ekstra serbestlik derecesi dolayısıyla gelen sırasıyla kinetik ve potansiyel enerjilere karşılık gelir.

Bu hamiltonyen kullanılarak, gerçek sistemin hareket denklemleri,

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \tag{2.15}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = F_i - \eta p_i \tag{2.16}$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{Q}\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - gk_BT \tag{2.17}$$

olarak bulunur. Burada η sürtünme katsayısıdır. Bu katsayı sabit değildir ve pozitif ve negatif değerler alabilir. Son yazılan ifadede ısı banyosunun fonksiyonelliğini kontrol eder. Bu denkleme göre toplam kinetik enerji $gk_BT/2$'den büyük olursa $d\eta/dt$ ve dolayısıyla η pozitif olacaktır. Bu sonuç ısı banyosu içindeki sürtünme azalacağı ve bu sürtünmeye karşılık gelen atom hareketinin atomların kinetik enerjileri ısı banyosununkinden az oluncaya dek yavaşlatılacağı anlamına gelmektedir. Eğer toplam kinetik enerji $gk_BT/2$'den düşük olursa, $d\eta/dt$ negatif olacak ve banyo ısıtılarak atomların hareketi hızlanacaktır. Denklem (2.17) genel olarak Nosé-Hoover termostatı olarak bilinmektedir.

Hareket denkleminde kullanılan potansiyel enerji fonksiyonlarının karmaşık doğası yüzünden hareket denkleminin analitik çözümünü bulmak oldukça zordur. Bu nedenden dolayı hareket denkleminin sayısal olarak çözülmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu denkleminin sayısal olarak tümlevlenmesi için bir çok algoritma geliştirilmiştir. Bu algoritmalar arasında Verlet **[**122**],** Leap-frog Verlet, Hız Verlet (Velocity Verlet) **[**128**],** Beeman tahmin et-düzelt (predictor – corrector) **[**129**]** tümlevleme (yeniden türetme) yöntemleri MD en yaygın kullanılan metotlardır. Bu tezde, hareket denklemlerinin çözümü için Velocity Verlet algoritması kullanılmıştır.

Hız Verlet (Velocity Verlet) algoritması:

Hız Verlet algoritmasında hızların hesaplanması süreci geliştirilmiştir. Bunun için bir t anında verilen hız, $t+\Delta t$ anında ivmelerin (dolayısıyla da kuvvetlerin) de hesaplanmasını gerektirir. Hız Verlet algoritmasında konum ifadesi,

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \tag{2.18}$$

bağıntısından hesaplanır. Bu yöntem $t+\Delta t$ zaman adımında ivmenin bilinmesini gerektirir. Bu nedenden dolayı, ilk önce $t+\Delta t/2$ zaman adımında hız,

$$v(t+\frac{1}{2}\Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t \tag{2.19}$$

sonrada $t+\Delta t$ zaman adımında parçacık üzerine etkiyen kuvvet dolayısıyla da ivme hesaplanmış olur. Son alarak da $t+\Delta t$ zaman adımındaki hız,

$$v(t+\Delta t)=v(t+\frac{1}{2}\Delta t)+\frac{1}{2}a(t+\Delta t)\Delta t \tag{2.20}$$

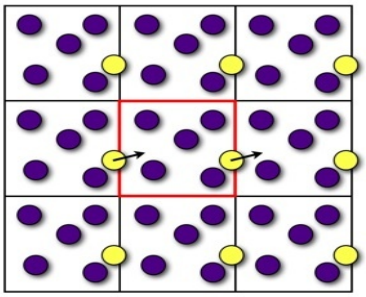
ifadesiyle hesaplanır ve bu iki aşamanın sonunda aynı *t* anında konum, hız ve ivme bulunmuş olur.

Periyodik Sınır Koşulları

Bir simülasyon kutusunda zaman sınırlamasına ve hafızaya bağlı olarak örneğin büyüklüğü olabildiğince küçük seçilir. Sonsuz bir sistemde simülasyon yaparken yüzey etkilerini en aza indirmek için periyodik sınır şartları kullanılmıştır. İlgilenilen parçacıklar merkezi hücrede bulunurlar ve bu temel birim her yanından kendisinin periyodik olarak tekrar eden kopyaları ile sarılmıştır. Her bir görüntü hücresi hücre merkezinde olduğu gibi, aynı göreceli konumlarda N tane parçacık içerir. Bir parçacık hücrenin duvarından içeriye girerse veya çıkarsa, karşı hücre duvarından da bir parçacık dışarıya çıkar veya girer. Böylece hücre içindeki parçacık sayısı sürekli olarak sabit kalır. Merkezi hücredeki parçacıklar uygun şekilde ayarlandığında (N tane parçacık sayısının ve hücrenin şeklinin seçimi) periyodik sınır koşullarının uygulanarak, fiziksel sisteme uygun mükemmel bir örgü oluşturur.

MD simülasyonunun en kritik noktalarından biri bütün moleküllerin üzerine etki eden kuvvetlerin ve özel olarak türetilen konfigürasyonlar için potansiyel enerjilerin hesaplanmasıdır. Sistem ikili etkileşimlerinin bir toplamı olarak düşünülebilinir. Şöyle ki; 1 atomu başlangıç olarak seçilirse bu atomu çevreleyen i tane atomun bu atomla ikili etkileşmeleri hesaplanmalıdır. O zaman 2 atomu ve takibindeki (N-1) atom içinde aynı işlem sürdürülür. Bu işlem çok sayıda hesaplama gerektirdiği için kısa mesafe potansiyel fonksiyonuna, uygun yaklaşımlar yapılarak toplam işlem sınırlandırılır. Bu etkileşim bölgesinin merkezinde temel simülasyon kutusuyla aynı boy ve şekle sahip 1 atomunun bulunduğunu düşünelim. Bu atom merkezleri aynı bölgede bulunan diğer bütün atomlarla etkileşecektir. Bu etkileşme diğer (N-1) tane atomdan en yakın olanları ile sınırlandırılmıştır. Etkileşme bölgesi temel simülasyon kutusunun sınırları doğrultusunda genişletilirse, etkileşim bölgesinin kenarlarında bulunan diğer kutularda

hesaba katılmış olur. Buna "minimum görüntü kuralı" denir. Minimum görüntü kuralının kullanılmasından kaynaklanan düşüşe rağmen hala hesaplamaların sayısı çoktur. Minimum görüntü kuralında, çift katkı etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyel enerji hesaplaması $\frac{1}{2}N(N-1)$ tane terim içerir. Bu sözgelimi 1000 parçacıklı bir sistem için çok sayıda hesap anlamına gelir. Kesme yarıçapı R_c kullanıldığı zaman sadece i. parçacığın etrafında toplanmış R_c yarıçaplı kürenin içindeki komşular bu parçacık üzerine etki eden kuvvete katkı sağlar. Şekil 2.13'de periyodik sınır koşulları gösterilmiştir.



Şekil 2.13 Periyodik sınır şartlarının şematik gösterimi

GULP MD Simülasyon Programı

Bu tezde klasik MD simülasyon çalışmaları için GULP (Genel Yardımcı Örgü Programı) MD paket programı kullanılmıştır **[**130**].**

GULP bulk malzeme içinde izole edilmiş kusur, gaz ve faz kümeleri, 2-D yüzey, 3-D periyodik katıların hesaplamalarını geniş çapta yapmak için yapılan klasik bir simülasyon kodudur.

GULP programı üç boyutlu katılarla ilgili çeşitli özellikleri ifade etmek için dizayn edilmiş ve kuvvet alan metoduna dayanan çeşitli özellikleri hesaplamak için tasarlanmıştır. GULP programı ile ilk önce atomlararası potansiyeli fit etmek (uydurmak) için çalıştırılan programa giriş dosyası oluşturmak hedeflenmiş fakat sonra bu program enerji minimizasyonu, fonon hesaplamaları ve diğer özellikleri hesaplayacak şekilde genişletilmiştir. GULP programının en önemli farkı en kolay şekilde yapıyı oluşturmak ve asimetrik birimleri dikkate alarak hesaplamaları

hızlandırmak için kristal simetri kullanmasıdır. GULP inorganik ve organik alanları kapsayan potansiyel modelleri kullanarak 2-D ve 3-D sistemler, kümeler ve moleküllerin geometrik optimizasyonu ve MD simülasyonunu yapar. Bu potansiyeller, bağ dereceli ve reaktif kuvvet alanlar ve gömülü atom ve kabuk modeli (metaller için) içerir. Bu potansiyel model yarıiletken yüzeyler üzerinde metalik filmler ve zeolitler gibi farklı yapıların modellenebildiği anlamına gelir.

Bir sistemin iç enerjisini belirledikten sonra yapılacak ilk şey mevcut malzeme için minimum enerji yapısını bulmaktır. Başlangıç noktalarına yakın olan küresel potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir yerel minimum olacaktır. Küresel minimum enerjiyi bulmak zor bir iştir ve başarı garantisi yoktur. Birkaç küresel minimum enerji arayış yaklaşımları vardır bunlar MD ve Monte Carlo metodur. GULP programında yerel minimum arayışına odaklanılmıştır **[**130**].**

LAMMPS MD Simülasyon Programı

LAMMPS, sıvı, katı ve gaz halindeki parçacıkların bir grubunu modelleyen klasik bir MD kodudur. Çeşitli kuvvet alanları ve sınır koşulları kullanarak atomik, polimerik, biyolojik, metalik sistemleri modelleyebilir. LAMMPS, tek işlemcili masaüstü veya dizüstü bilgisayarlarda etkin bir şekilde çalışır, ancak paralel bilgisayarlar için tasarlanmıştır. C ++ derleyici ve MPI ileti geçiren kütüphane destekleyen herhangi bir paralel makine üzerinde çalışacaktır. Milyonlarca atom içeren sistemleri modelleyebilir. LAMMPS GNU Genel Lisansı koşulları altında dağıtılan, serbestçe temin edilebilen bir açık kaynak kodudur. Yeni kuvvet alanları, atom türleri, sınır koşulları veya teşhis gibi yeni özelliklerle değiştirmek veya genişletmek için tasarlanmıştır. Önceki sürümler F77 ve F90'da yazılmıştır. En genel anlamda LAMMPS, Newton'un hareket denklemlerini, çeşitli başlangıç veya sınır koşullarıyla kısa veya uzun menzilli kuvvetler yoluyla etkileşen atom, molekül veya makroskopik partiküller içerir. Paralel makinelerde, LAMMPS, simülasyon alanını, her biri bir işlemciye atanan küçük alt katmanlara bölmek için mekansal ayrışma teknikleri kullanır. İşlemciler, alt alanlarını sınırlayan atomlar için "gizli" atom bilgilerini iletir ve saklarlar.

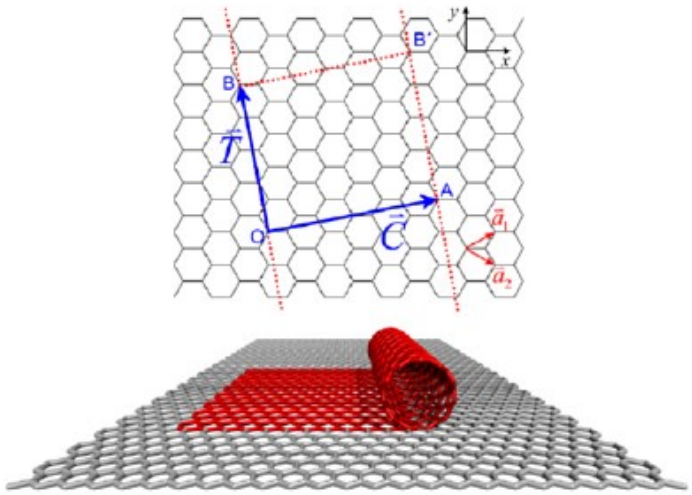
OVITO

MD moleküler statik ve Monte-Carlo tabanlı simülasyonlar günümüzde atomik ölçekli materyalleri modellemek için standart yöntemlerdir. Bu tür atomistik simülasyon modelleri, yeni bilimsel bilgiler üretmek için genellikle daha ayrıntılı analiz edilmesi gereken üç boyutlu atomik yapılandırmaları üretir. Simüle edilen sistemler daha büyük ve daha karmaşık hale geldiğinden, bu süreçte güçlü analiz ve görselleştirme teknikleri önemli rol oynamaktadır. OVITO gibi görselleştirme paketlerinin görevi, ham atomik koordinatları anlamlı bir grafik gösterime çevirmek ve yorumlamayı kolaylaştırmaktadır. OVITO, büyük ölçekli MD / statik ve Monte-Carlo simülasyonları ile çıktı olarak atomistik veri kümeleri için serbestçe bulunan bir görselleştirme ve veri analizi yazılımıdır. Açık Görselleştirme Aracı'nın bir kısaltması olup, bu yazılımın geliştirilmesinde esneklik ve genişletilebilirliğin önemli hedefler olduğunu vurgulanır. OVİTO, bir dizi parçacık etrafında çok yüzlü bir örgü oluşturur. Bir atomik katının dış ve iç yüzeylerinin geometrik bir temsilini oluşturmak için kullanılabilir. Görselleştirme amaçlarına ek olarak, yüzeyin geometrik tanımlaması, yüzey alanı ölçümleri ve bir atomistik yapının katı hacmi veya gözenekliliği içindir. Yüzeyi oluşturduktan sonra OVITO ayrıca toplam yüzey alanını ve katı maddenin katı hacmini hesaplar ve hesaplama algoritması **[**131**]**'de verilmiştir.

VMD

VMD (Visual Molecular Dynamics) görsel MD programıdır. VMD, proteinler, nükleik asitler, lipid çift katmanlı yapılar gibi biyolojik sistemlerin modellemesi, görselleştirilmesi ve analizi için tasarlanmıştır. VMD, standart Protein Veri Bankası (PDB) dosyalarını okuyup içerdiği yapıyı görüntüleyebildiğinden, daha genel molekülleri görüntülemek için kullanılabilir. VMD, bir molekülü oluşturma için çok çeşitli yöntemler sunar. Bunlar: basit noktalar ve çizgiler ve çeşitli şeritler gibi. VMD, bir MD simülasyonunun yörüngesini oluşturmak ve analiz etmek için kullanılabilir. VMD nanotüp arayüzü, tek duvarlı nanotüpler veya grafen benzeri yaprak gibi karbon veya Bor Nitrürnano yapılarının yapımına izin verir.

Tek duvarlı nanotüp, Şekil 2.14'de gösterildiği gibi moleküllerin kusursuz bir şekilde silindir içine sarılmış hali olarak düşünülebilir



Şekil 2.14 Nanotüp oluşturulmasının gösterimi.

2.2.1.a Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri

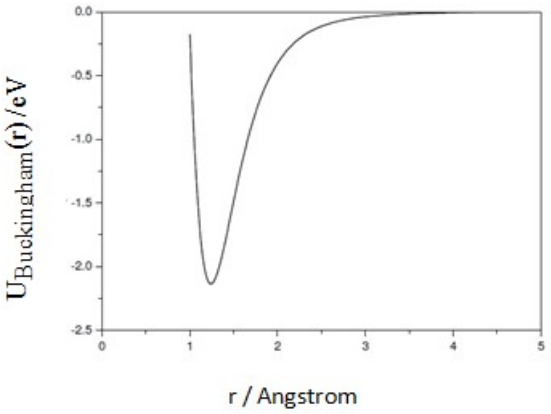
Bu çalışmada ikili, üçlü, ve dörtlü atomlar arası etkileşme potansiyelleri klasik MD simülasyonlarında kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında Buckingham, Lennard Jones, Coloumb, yay ve harmonik potansiyel kullanılmıştır.

İkili etkileşme potansiyelleri

İyonik veya yarı iyonik katılar için kısa menzilli iki cisim etkileşiminde en yaygın kullanılan potansiyel Buckingham potansiyeli,

$$U_{AB}^{buck}(r_{AB}) = A\exp(-r_{AB}/\rho) - \frac{C}{r_{AB}^{6}} \qquad (2.21)$$

ile ifade eldir. Buradaki ilk terim Pauli etkileşimi ve ikinci terim van der Waals etkileşimidir. Bu karşılıklı etkileşmenin bir sonucu olarak şekil 2.15'de Buckingham potansiyeli için minimum enerji bölgesi ve tipik davranışını gösterir.



Şekil 2.15 Buckingham potansiyel formunun kısa menzilli atomlararası etkileşimleri **[**132**]**.

Genel olarak inorganik, iyonik ve yarı iyonik kristal yapılar, iki cisimli iyonik kısa mesafeli coloumb etkileşim türü ile Buckingham tipi etkileşim potansiyeli ile modellenmiştir **[**133**].** Bu form r^{-6} çekici terim ve Born-Mayer itici üstel terimden oluşmaktadır.

$$U_{ij} = A_{ij}\exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij}/r_{ij}^{6} + (q_i q_j)/r_{ij} \tag{2.22}$$

Burada r_{ij}, i ve j iyonları arasındaki mesafe, q_i ve q_j sırasıyla i ve j iyon yükleri ve A_{ij}, ρ_{ij}, C_{ij} fit edilen parametrelerdir.

Bu sistemler için Buckingham potansiyeli Lennard-Jones potansiyelinden daha iyi performans gösterir. Lennard Jones potansiyeli, kinetik çarpışma teori olmak üzere bir dizi model kullanılan potansiyel enerji fonksiyonudur.

$$U_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = \frac{B}{r_{ij}^{n}} - \frac{C}{r_{ij}^{m}} \tag{2.23}$$

Buradaki B ve C değişen parametre ve n ve m tamsayı genellikle n=12, m=6 'dır. Her iki potansiyel için ilk terim Pauli kuvvetlerden dolayı itici, ikinci terim ise van der Waals dağılım kuvvetlerden dolayı çekici etkileşimlerdir. Kısa mesafelerde itici kuvvetler, çekici kuvvetlerden çok fazla büyüktür.

$$E_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{2.24}$$

(2.23) denkleminde Lennard Jones potansiyel formunun bir diğer formu (2.24)'de verilmiştir. Burada εpotansiyel kuyu derinliği ve enerji boyutundadır. σ atom yarıçapları toplamı ve R atomlararası uzaklıktır. (2.24) denkleminde ε_{ij}, σ_{ij} için birleşme kuralı uygulanır ve (2.25) ile (2.26)'da verilir.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \tag{2.25}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{2.26}$$

Yüklü atom çiftleri için elektrostatik etkileşme Coloumb terimi ile ifade edilir.

$$V_{elektrostatik} = \sum_{\substack{bağlı\,olmayan \\ çiftler}} \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{2.27}$$

Burada $q_i$ve q_j yük, ε_o dielektrik sabit ve r_{ij} atomlar arasındaki mesafedir.

Birbirine yay ile bağlanan kütlesi kabuk ve çekirdek arasında elektronik polarizabilite, yay potansiyeli olarak adlandırılır.

$$U_{ij} = \frac{1}{2}kx^2 \tag{2.28}$$

Burada k yay sabiti. x çekirdek ile kabuk arasındaki merkezleri arasındaki ayrılma mesafesidir.

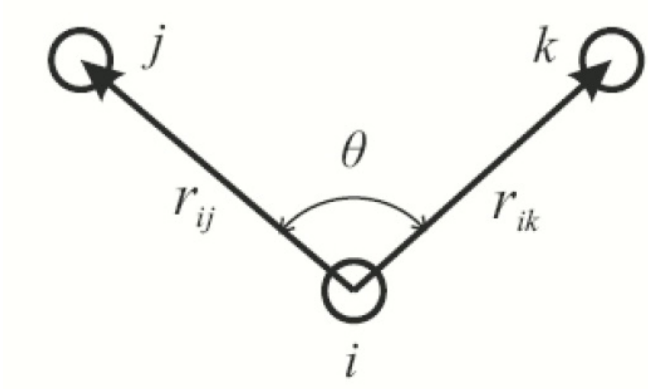
<u>Üçlü etkileşme potansiyelleri</u>

Kısa menzilli enerjiye katkı sağlayan ikinci terim, kovalent ve yarı kovalent bağların tanımlanması için gerekli olan üç cisimli enerjidir. Bu ifade ile tanımlanan harmonik potansiyel:

$$U_{ijk}^{harmonik}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \tag{2.29}$$

k_{ijk}i,j ve i,k bağları arasındaki bağ bükülme kuvvetidir. θ_0 üç atom arasında denge açısıdır. k_{ijk}.ve θ_0 değerleri atomların kimyasal tipine bağlıdır. Üç atom arasındaki

etkileşmeleri tanımlayan denklem (2.29) potansiyeli için üçlü yapı Şekil 2.16'de verilmiştir.



Şekil 2.16 Üç atom arasındaki valans açısı ve bağlantılı vektörler **[**132**].**

2.2.1.b Yapısal ve Termo-dinamik Özellikler

Başarı ile tamamlanmış her simülasyon sistemin mikroskopik özelliklerini hesaplamada kullanılacak olan bazı yapısal, termodinamik ve dinamik büyüklüker hesaplanması istenilen tüm bilgilerin anlık değerlerini, parçacık konumlarının, hızlarının ve parçacığa etkiyen kuvvetlerin zamana bağlılığını da içermekte olan bu bilgi zaman korelasyon fonksiyonlarının bulunmasında kullanılabilir.

Elastik Sabitler

Katıların elastik sabitleri, kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar, malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında da bilgi verir, katıdaki kuvvetlerin doğası hakkında önemli bilgiler verir. Bir potansiyelin güvenirliğinin testi için elastik sabitlerinin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması önemlidir. Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu mevcut metodun doğruluğu için de önemli bir kriterdir

Bulk Modülü

Bulk modülü, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıstırılması halinde onun hacminde olusacak değisime karsı gösterdigi direnci tanımlayan bir özelliktir. Baska bir deyisle bir deformasyon olusturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle hem teorik hem de deneysel açıdan, bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) sertligini temsil eden yegane malzeme özelligi sayılır. Bir katı maddenin bulk modülü,

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{X} \tag{2.30}$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada X sıkıstırılabilirliktir. Mutlak sıfırda entropi sabit oldugundan ve

$$\partial\phi = -P\partial V \tag{2.31}$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{\partial^2\phi}{\partial V^2} \tag{2.32}$$

$$B = V\frac{\partial^2\phi}{\partial V^2} \tag{2.33}$$

elde edilir. Bulk modülü, kristal yapının sertligi ile dogrudan iliskili oldugu için basınç ile degisimi önemlidir. Bulk modülünün basınç ile degisimi hacme (V) baglı olarak,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial P}\frac{\partial B}{\partial V} \tag{2.34}$$

seklinde yazılabilir.

$$\varepsilon(\gamma_1,\gamma_1,\gamma_1,0,0,0) \tag{2.35}$$

seklinde bir zorlanma seçilirse, o zaman birim hücre basına enerji artısı Hooke yasasına göre;

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{6}\sum_{\beta=1}^{6} c_{\alpha\beta}\varepsilon_{\alpha}\varepsilon_{\beta} = \frac{3}{2}\gamma_1^2(c_{11}+2c_{12}) \tag{2.36}$$

olarak verilir **[**134**].** Burada C_{11} ve C_{12} elastik sabitler olup, *U*'nun γ_1 'e göre ikinci türevi alınırsa;

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_1^2} = \frac{c_{11}+2c_{12}}{3} = B \tag{2.37}$$

elde edilir; burada $B = \frac{c_{11}+2c_{12}}{3}$ bulk modülüdür.

Bulk modülü katıların hal-denklemi için de önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karsı gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denklemine fit edilir **[**135**].** Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimumu teorik örgü sabitini verir. Ayrıca Bulk modulü ve Bulk modülünün birinci türevi hesaplanır. Birch **[**136**]** hal denkleminin analitik bir ifadesi

$$P(V) = \frac{3B_0}{2}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}\right]\left\{1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]\right\} \tag{2.38}$$

seklindedir. Burada B bulk modülü, B' bulk modülünün birinci türevi, X ise $\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$ olarak alınır.

<u>Erime Süreci</u>

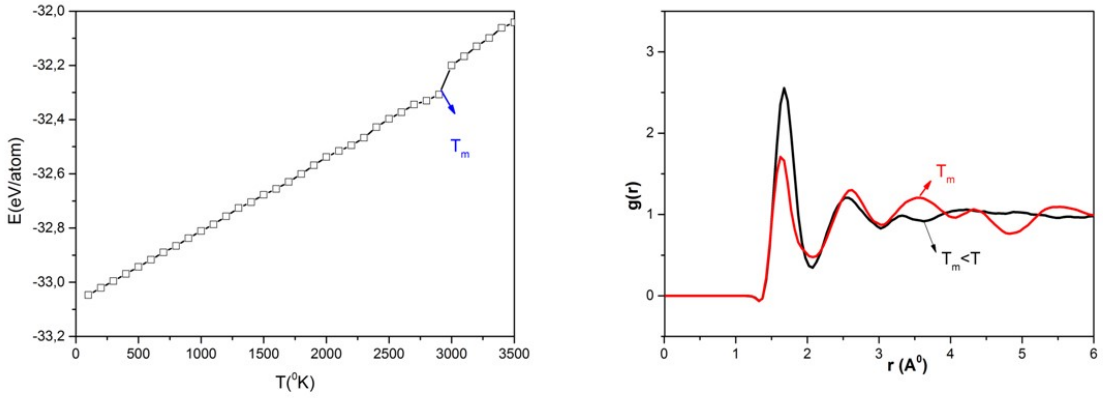
Neredeyse yüz yıldır teorik olarak çalışılan erime süreci halen tam olarak anlaşılamamıştır. Katı kristallerin nasıl ve neden eridiğini erime sıcaklığını neyin belirlediğini anlamak önemlidir. Erimenin belirlenmesi için çok sayıda kriter vardır. P basıncındaki erime sıcaklığı T_e katı Gibbs serbestlik enerjisinin ve sıvı serbestlik enerjisinin eşit olması şartı ile belirlenir.

$$G_{katı}(P,T_e) = G_{sıvı}(P,T_e) \tag{2.39}$$

$$\Delta S_e = R \ln(\frac{W_s}{W_k}) \tag{2.40}$$

Burada ΔS_e iki faz arasındaki entropi farkı, R gaz sabiti, $W_s$ve $W_k$ise herhangi bir andaki toplam enerjiyi gösteren olası tüm konfigürasyonlardır. $W_s \geq W_k$ olduğunda ΔS_e pozitif olmakta ve sıvı faz daha rastgele (düzensiz) yapıyı işaret etmektedir.

Malzemelerin erime noktası enerji eğrisinin katı fazdan sıvı faza geçerken gösterdiği gizli ısı emilimine karşılık gelen sıçramanın gerçekleştiği sıcaklık olarak alınır. Şekil 2.17'de MD Simülasyon örneklerinde erime noktasının belirlenmesi verildi. Şekil 2.17 a)' dagösterilen enerji eğrisinde gözlenen sıçramaya karşılık gelen sıcaklığın erime noktasına karşılık geldiğini irdelemek için bu sıcaklık değerinde enerjinin sıcaklık ile değişimi, radyal dağılım fonksiyonu, lindemann endeksi gibi katı fazdan sıvı faza geçişin gözlenebildiği fiziksel ölçütlerin karakteristik davranışları incelenir. Şekil 2.17 b)' deT_m ile gösterilen erime noktasında g(r) radyal dağılım fonksiyonunun karakteristik davranışları sistemin tamamen eriyip sıvı olduğunu göstermemekle beraber tamda ideal bir katı karakteristiği sergilememektedir. Fakat T_m sıcaklığından bir sonraki T sıcaklık değerinde ise bu fiziksel ölçütlerin tamamı sıvı karakteristiği göstermektedir. Bu durum $T_m$noktasında sistemin erimeye başladığını fakat tamamen erimediğini yani sistemin bu sıcaklık değerinde hem katı hem de sıvı fazı birlikte barındırdığını açıkça göstermektedir.



Şekil 2.17 MD Simülasyon örneklerinde erime noktasının belirlenmesi a) kalorik eğri b) radyal çiftler dağılım fonksiyonu.

Özgül Isı

Özgül ısı sıvıların termodinamik ve dinamik davranışlarını anlamada önemli rol oynar. Özellikle aşırı soğutulmuş sıvılar olmak üzere MD simülasyonlarında çokça incelenmektedir. Simüle edilen sistem saf metal veya ikili ve üçlü alaşımları içerebilir. Genel olarak özgül ısının hesaplanmasında iki metot kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi enerji dalgalanmalarının istatistiksel ortalamasıdır **[**137**].** Özgül ısının ifadesi simülasyonda kullanılan topluluğa bağlıdır. NVT kanonik topluluğunda sabit hacimli özgül ısı

$$C_V = \frac{N}{k_B T}\left\langle \delta E^2 \right\rangle \tag{2.41}$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada $\left\langle \delta E^2 \right\rangle = \left\langle E^2 \right\rangle - \left\langle E \right\rangle^2$, N sistemdeki atomların sayısıdır. NVE mikrokanonik toplulukta ise $\left\langle \delta E^2 \right\rangle = 0$ ' dir. Bu durumda dikkate alınması gereken E_k kinetik enerji veya E_u potansiyel enerji dalgalanmalarıdır. Bu durumda özgül ısı

$$C_V = \frac{3k_B}{2}\left(1 - \frac{2N\left\langle \delta E_k^2 \right\rangle}{3\left(k_B T\right)^2}\right)^{-1} \tag{2.42}$$

olarak tanımlanabilir. Bu metot gaz gibi geniş hacimli simülasyon sistemleri ve basit etkileşmeler gerektirmektedir. İkinci metot ise termodinamik bir fonksiyonun türevidir. Sabit basınçtaki özgül ısı

$$C_p = \left(\frac{dH(T)}{dT}\right)_p \tag{2.43}$$

şeklinde entalpinin diferansiyeli olarak yazılır. Burada entalpi $H(T)=E+PV$ MD simülasyonlarında kolayca hesaplanır. Bu metot MD simülasyonlarında özgül ısıyı hesaplamada en çok tercih edilenidir.

Radyal Dağılım Fonksiyonu

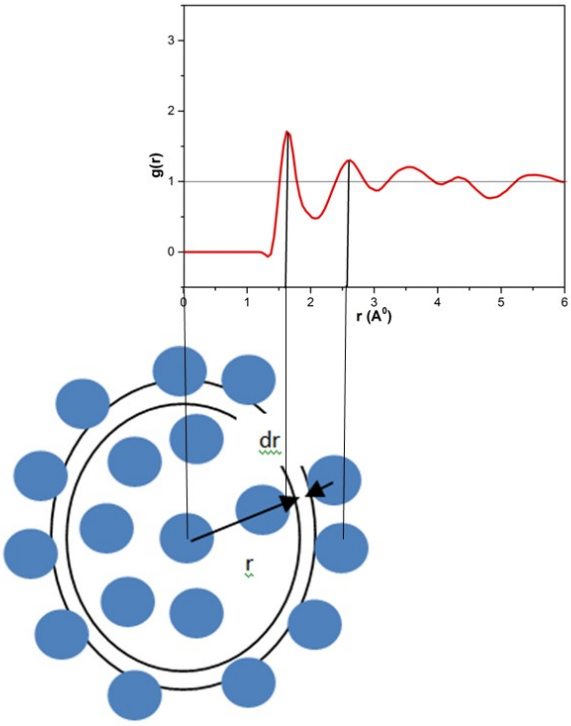
Nanomateryallerin ve bulk sistemlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli fonksiyonlardan biri Şekil 2.18'deşematik olarak gösterilen RDF, g(r), radyal dagılım fonksiyonudur. Bu fonksiyon, verilen bir parçacıktan uzakta bir başka parçacığın bulunma olasılığını verir.Referans noktası olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacmin elemanı içindeki parçacık sayısı n(r) (koordinasyon sayısı) ile gösterilmek üzere g(r) radyal dağılım fonksiyonu (RDF) g(r) yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonu olarak

$$g(r) = \frac{V}{N^2}\left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \tag{2.44}$$

ve

$$g(r) = \frac{V}{N}\frac{n(r)}{4/3\pi((r+\Delta r)^3 - r^3)} \approx \frac{V}{N}\frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \tag{2.45}$$

olarak hesaplanır. şeklinde tanımlanır. Burada N sistemdeki toplam atom sayısı, V toplam hacim, n(r), r ile r+Δr aralığındaki küresel kabuk içinde bulunan atom sayısıdır. RDF eğrisinin 1,2,3... maksimumlarının konumları, referans atoma sırasıyla en yakın, ikinci en yakın, üçüncü en yakın… komşu uzaklığını vermektedir. Eğrinin minimumlarının konumları ise atom etrafındaki her kabuk içinde bulunacak atom sayısını belirler. Düzenli ve düzensiz tüm sistemler için RDF eğrisi, büyük r değerlerinde 1 noktası civarında salınım yapmaktadır. Bu salınım, referans atomdan sonsuz uzakta denilecek bir konumda atom bulunma olasılığının 1 olacağı anlamında yorumlanır.



Şekil 2.18 Radyal dağılım fonksiyonu ve atomik düzen arasındaki bağlantının şematik gösterimi.

Termal genleşme

Termal genleşme, atomların bir katı içinde harmonik olmayan vibrasyonlarından kaynaklanır. Katı malzemelerde atomlar arasında çekme ve itme kuvvetleri vardır. Bu kuvvetlerin dengelendiği mesafe atomlar arası denge mesafesidir. Denge mesafesini bozacak şekilde atomların birbirine yaklaştırılması veya uzaklaştırılması, karşı kuvvetleri harekete geçirir **[**138**].** Termal genleşme, sıcaklık değişimi ile maddenin şekil, alan ve hacmindeki değişme eğilimidir. Sıcaklık bir maddenin ortalama moleküler kinetik enerjisinin bir fonksiyonudur. Bir madde ısıtıldığında, moleküllerinin kinetik enerjisi artar. Böylece, moleküller daha fazla hareket etmeye başlar. Bu etki boyut olarak sınırlıdır ve yalnızca sınırlı sıcaklık aralıklarında gerçekleşir. Sıcaklık değişimiyle genleşmenin derecesi, malzemenin termal genleşme katsayısı olarak adlandırılır.

Lineer termal genleşme, bir boyutta uzunlukta değişiklik anlamına gelir. Bu yaklaşıma göre, termal genleşmeye bağlı olarak bir nesnenin uzunluk ölçümlerinde

meydana gelen değişim, lineer termal genleşme katsayısı olarak tanımlanır ve lineer genleşme katsayısı,

$$\alpha_L = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P \tag{2.45}$$

ile ifade edilir. Burada L; uzunluk ölçüsü, $\frac{\partial L}{\partial T}$; sıcaklık değişimi ile lineer boyutta değişim oranı, P; sabit basınçtır.

Alansal termal genleşme bir malzemenin sıcaklık değişimi alan boyutundaki değişimdir. Alansal termal genleşme

$$\alpha_A = \frac{1}{A}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P \tag{2.46}$$

ile ifade edilir. Burada A alan, $\frac{\partial A}{\partial T}$ sıcaklık değişimi ile alanda değişim oranı, P;sabit basınçtır.

Hacimsel termal genleşme bir malzemenin sıcaklık değişimi ile alan boyutundaki değişimdir. Hacimsel termal genleşme;

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.47}$$

ile ifade edilir. Burada V hacim, $\frac{\partial V}{\partial T}$ sıcaklık değişimi ile hacimde değişim oranı, P;sabit basınçtır [**139**].

Yüzey enerji

Yüzey enerji , bir yüzeydeki moleküller arası bağların bozulmasını nicelendirilir ve

$$\gamma = \frac{E_{NP} - NE_{bulk}}{Yüzey\ Alanı} \tag{2.48}$$

ile ifade edilir. Burada E_{NP} ve E_{bulk} sırasıyla nanoparçacık ve bulk sistemin her bir sıcaklığa karşılık gelen potansiyel enerjisidir. N nanoparçacık sistemindeki toplam atom sayısıdır **[**140**].** Bu çalışmada her bir sıcaklığa karşılık gelen nanoparçacık sisteminin yüzey alanı OVİTO **[**131**]** ile hesaplanmıştır.

Bağ açı analizi

Bağ açı analizi Ackland ve Jones tarafından **[**141**]** FCC, HCP ve BCC koordinasyon yapılarını ayırt etmek için geliştirilmiştir. Merkezdeki atomun N tane bağ vektöründen, N(N-1)/2 bağ açı kosinüs (cos_{ijk}) 'ün sekiz bin histogramı hesaplanır. Burada ijk, komşuları j ve k olan merkezdeki i atomunun oluşturduğu açıyı belirler. Elde edilen histogram daha sonra, en olası yapı türünü belirlemek için bir dizi buluşsal karar kuralları kullanılarak değerlendirilir. Bağ açısı dağılımını hesaplamak için kullanılan komşuların sayısı, altı en yakın komşunun ortalama mesafesine orantılı olan bir kesme yarıçapı kullanılır.

2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(DFT)

Bu tezde DFT hesaplamaları Gaussian03 programı ile yapılmıştır.

Gaussian programı kullanılarak moleküllerin üç boyutlu (3D) şekli oluşturularak, moleküllerin geometrisi ve enerjisi (geometri optimizasyonu ile), moleküllerin bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, Teorik IR, UV ve NMR frekansları, HOMO (dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital)-LUMO (bos olan en düsük enerjili moleküler orbital) enerji ve orbitallerinin şekli, moleküler elektrostatik potansiyel enerji haritası, molekülün tek ve iki boyutlu konformasyon analizi hesabı ve ligant bir atoma sahip complex bir molekülün de optimize hesabı yapılabilir. Kuantum mekaniğinin temel yasalarından yola çıkarak Gaussian, moleküllerin ve reaksiyonların moleküler yapıları, titreşim frekansları ve moleküler özelliklerini öngörür.Gaussian modelleri, kararlı yapılara ve deneysel olarak gözlemlenmesi zor veya imkansız sistemlere uygulanabilir.Gaussian günümüzde mevcut modelleme yeteneklerini sunar ve incelenebilecek sorunların ve sistemlerin aralığını önemli ölçüde genişleten birçok yeni özellik içerir.Büyük sistemler ve daha karmaşık problemler bilgisayar donanımı ile

modellenebilir. Moleküler yapıları hızlı ve güvenilir bir şekilde minimize edilip yapılar arasında geçişi tahmin edilir. İç tepki koordinatını, hesaplanabilir., potansiyel enerji yüzeyi ve reaksiyon enerjileri doğru bir şekilde tahmin edilebilir. Bu tezde STO-3G gaussian temel set kullanılarak optimize işlemi yapılmıştır.

Kuantum kimyası hesaplamalarında Slater tipi orbitaller (STO) üzerindeki Gauss tipi orbitallerin (GTO) avantajları bütünsel bir yaklaşımla açıklığa kavuşturulmuştur. En yaygın minimum temel set STO-nG'dir, burada n bir tam sayıdır.Bu n değeri, tek bir temel fonksiyonu içeren Gauss temel fonksiyonlarının sayısını temsil eder. Bu temel gruplarda, aynı sayıda Gauss temelleri çekirdek ve valans orbitallerini içerir. STO-nG temel setleri, n ilkel Gauss orbitalleri tek bir Slater tipi yörüngesine (STO) yerleştirildiği minimal temel setlerdir. n 2 - 6 arasındaki değerleri alır. Nötr atomdaki tüm elektronları kapsayan minimum temel settir. Bu nedenle, hidrojen atomu için sadece bir adet 1s orbital gerekirken, bir karbon atomu için 1s, 2s ve üç adet 2p orbitaline ihtiyaç vardır. Çekirdek ve valans orbitalleri aynı sayıda ilkel Gaussian fonksiyonuyla temsil edilir. Örneğin, karbon atomunun 1s, 2s ve 2p orbitalleri için bir STO-3G temel seti, 3 ilkel Gauss fonksiyonunun lineer birleşimidir. STO-3G s orbitali şu şekilde verilir:

$$\psi_{STO\text{-}3G} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \tag{2.49}$$

Burada

$$\phi_1 = \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} \tag{2.50}$$

$$\phi_2 = \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} \tag{2.51}$$

$$\phi_3 = \left(\frac{2\alpha_3}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2} \tag{2.52}$$

Burada c_1, $c_{2,}$ c_3 normalizasyon sabiti, α_1 ,α_2, α_3 orbitalgenişliğini kontrol eden parametre, r yarıçap birimi A^0'dır. STO-nG temel setleri için, üç Gauss orbitalinin en küçük karelerle tek Slater tipi orbitallerine fit edilmesiyle elde edilir. En düşük enerjiyi bulmak için c ve α katsayıları seçmek gerekir. Bu temel setin bir özelliği, ortak altbantların aynı kabuktaki orbitaller (örn., 2s ve 2p) için kullanılmasıdır, çünkü bu daha verimli hesaplama sağlar. Gauss orbitalleri ve Slater orbitali arasındaki fit, çekirdek yakınında çok küçük değerler haricinde r'nin tüm değerleri içindir [**142**]**.**

BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Moleküler Dinamik Simülasyon Hesaplamaları

Bu tez çalışmasında Na_2O, K_2O, Pyrope, Kyanite, Cordierite, Diopside, Grossular, Fluoarapatit, Cd^{+2} iyon katkılı Fluorapatit, Bor Nitrür sistemleri için MD Simülasyon hesaplamaları yapıldı.

3.1.1 Na_2OSistemi

Bu çalışmada Na_2O malzemesi için bulk ve nano sistemler çalışıldı.

3.1.1. a Bulk Na_2O Sistemi

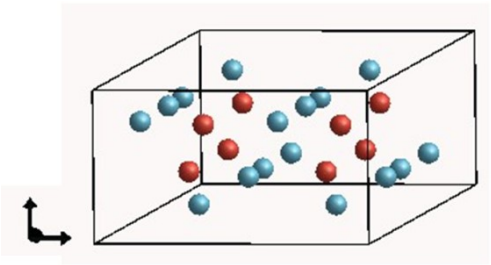
Bu çalışmada Na_2O sistemi için MD simülasyonunda atomlar-arası etkileşmeler için kısa mesafeli Buckingham ve uzun mesafeli coloumb tipi etkileşme içeren iki cisimli Born-Mayer tipi potansiyeli kullanıldı. Na_2O için Buckingham tipi potansiyel parametreleri Tablo 3.1' de verildi.Set1, Set2, Set3, Set4, Set5 potansiyel parametreleri sırasıyla **[**143**,**144**,**145**,**146**,**147**]**'den alındı. Na ve O'in yükü sırasıyla +1, -2 alındı.

Tablo 3.1 Na_2O için Buckingham tipi potansiyel parametreleri.

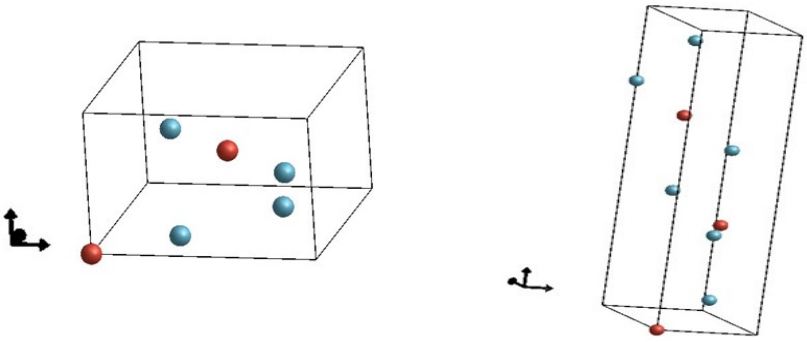
		A_{ij} (eV)	ρ (A^0)	C_{ij} (eVA^6)
	O-O	1388.773	0.36232	175.00
Set1 [143]	Na-O	34000.76	0.1875	10.00
	Na-Na	9500.00	0.23	0.00
	O-O	452.5051	0.29	0
Set2 [144]	Na-O	1994.1273	0.29	0
	Na-Na	1347.5183	0.29	0
	Na-Na	287.26	0.3066	0
Set3 [145]	Na-O	939.77	0.2978	0
	O-O	9999.97	0.1490	17.0
	Na-Na	1788.189	0.1586	0.0
Set4 [146]	Na-O	1677.830	0.2934	0.0
	O-O	9547.960	0.2192	32.0
	O-O	22764.0	0.149	27.879
Set5 [147]	Na-O	1226.840	0.30650	0.0
	Na-Na	7895.4	0.17090	0.0

Na_2O sistemi için literatürde faz değişimi yapıldığından bahsedildiği için sistem 4 farklı yapı olan anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-$CaCl_2$ ve anti-$CdCl_2$ yapısında [**31**] kuruldu. Birinci yapı, anti-CaF_2 olan Fm-3m (225) uzay grubunda birim hücresinde 12 atom bulunan (Na:8, O:4) fcc kübik yapıdır (a=b=c=5.55A^0, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$). İkinci yapı, anti-$PbCl_2$, Pnam (62) uzay grubunda birim hücresinde 24 atom bulunan (Na:16, O:8) orthorhombik yapı ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^o$) örgü sabitleri a=7.619, b=9.044, c=4.533'dir.Üçüncü yapı, anti-$CaCl_2$ olup Pnnm (58) uzay grubunda birim hücresinde 6 atom bulunan (Na:4, O:2) orthorhombik yapıdır. ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$) örgü sabitleri a= 6.43763, b=6.28765, c=4.17823'dir. Dördüncü

yapı, anti-$CdCl_2$ R-3m(166) uzay grubunda birim hücresinde 9 atom bulunan (Na:6, O:3) hexagonal yapıdır (a=b≠c, α=β=90 γ=120). Örgü sabitleri, a=b=3.8500 c=17.4600'dir. Şekil 3.1'de anti-$PbCl_2$ Şekil 3.2'de anti-$CaCl_2$, anti-$CdCl_2$ yapı için Na_2O birim hücre gösterimi verildi.Şekil 3.1 ve 3.2'de mavi renkli atomlar sodyum (Na) atomunu, kırmızı renkli atomlar oksijen (O) atomunu temsil etmektedir.



Şekil 3.1 Na_2O içinAnti-$PbCl_2$ yapıda birim hücre gösterimi.



(a) (b)

Şekil 3.2 Na_2O için a) Anti-$CaCl_2$ b) Anti-$CdCl_2$ yapıda birim hücre gösterimi.

Simülasyon Prosedürü

Set 4 parametreleri ile bulk erime süreci araştırıldı. Fm-3m (kübik) uzay grubunda anti-CaF_2 yapısına ait birim hücresinde 12 atom bulunan Na_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 8x8x8 şeklinde çoğaltılıp 6144 atomdan oluşan hacimsel yapı elde edildi. Sistem ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 10000 adım 0.001 ps zaman adımıyla ısıtıldı (γ=5 K/ps).

Zaman adımının 0.001 ps seçilmesinin sebebi şöyle açıklanır: Bağ titreşimlerinin tüm ayrıntıları MD simülasyonundaki istatistiklere dahil etmek için iki atom arasındaki en yüksek titreşim frekansı zaman adımı süresinden büyük olamaz. Örneğin bağ titreşimi 100 fs iken MD zaman adımı 0.5-1 fs' dir. Bu durum şöyle izah edilebilir; bir adım atan bir kişinin ayağını havaya kaldırmak için dizini bükmesi, ayak baş parmağının yere dokunması, ayağını tamamen indirmesi yani bir adım boyunca yaptığı tüm hareket ve refleksleri gözlemleyebilmek için zaman adımı çok küçük seçilir.

Pnam (orthorhombik) uzay grubunda bulunan anti-$PbCl_2$ yapısına ait birim hücresinde 24 atom bulunan Na_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 6x6x7 şeklinde çoğaltılıp 6048 atomdan oluşan hacimsel yapı elde edildi. Sistem ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 20000 adım 0.001 zaman adımıyla ısıtıldı (γ=2.5 K/ps). Pnnm (orthorhombik) uzay grubunda bulunan anti-CaCl2 yapısına ait birim hücresinde 6 atom bulunan Na_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 10x10x10 şeklinde çoğaltılıp 6000 atomdan oluşan hacimsel yapı elde edildi. Sistem ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 20000 adım 0.001 zaman adımıyla ısıtıldı (γ=2.5 K/ps). R-3m (hexagonal) uzay grubunda bulunan anti-$CdCl_2$ yapısına ait birim hücresinde 9 atom bulunan Na_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 9x9x9 şeklinde çoğaltılıp 6591 atomdan oluşan hacimsel yapı elde edildi. Sistem ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 100000 adım 0.001 zaman adımıyla ısıtıldı (γ=0.5 K/ps).Bulk sistem için sabit atom sayısı, sabit basınç ve sabit sıcaklık (NPT) periyodik sınır şartları kullanıldı.

Beş farklı set parametresi ile GULP ve LAMMPS programları ile 0 K ve 0 GPa'da yapı optimizasyonu yapıldı.Örgü sabiti, enerji, yoğunluk ve bulk modülü sonuçları Tablo 3.2'de deneysel değerler ve literatür ile karşılaştırmalı olarak verildi.

Tablo 3.2 Na_2O için klasik MD simulasyon hesaplamaları ile elde edilen fiziksel büyüklükler.

Na_2O	Program	Set1	Set2	Set3	Set4	Set5	Deneysel	Literatür
a(A^0)	GULP LAMMPS	5.07 5.06	5.76 5.77	5.21 5.21	5.55 5.55	5.54 5.54	5.55[a]	
E(kJ/mol)	GULP LAMMPS	-2964.1 -2971.5	-2483.8 -2483.7	-2698.3 -2698.3	-2559.3 -2559.4	-2544.5 -2544.5	2520.5[b]	
ρ(g/cm^3)		3.15	2.14	2.90	2.40	2.41	2.395[c]	
Bulk modülü(GPa)	GULP	187.56	73.723	92.64	78.402	74.267		72[d], 87[e], 69.4[f]

[a] [28], [b] [148,149,150], [c] [151], [d] [152], [e] [153], [e] [154]

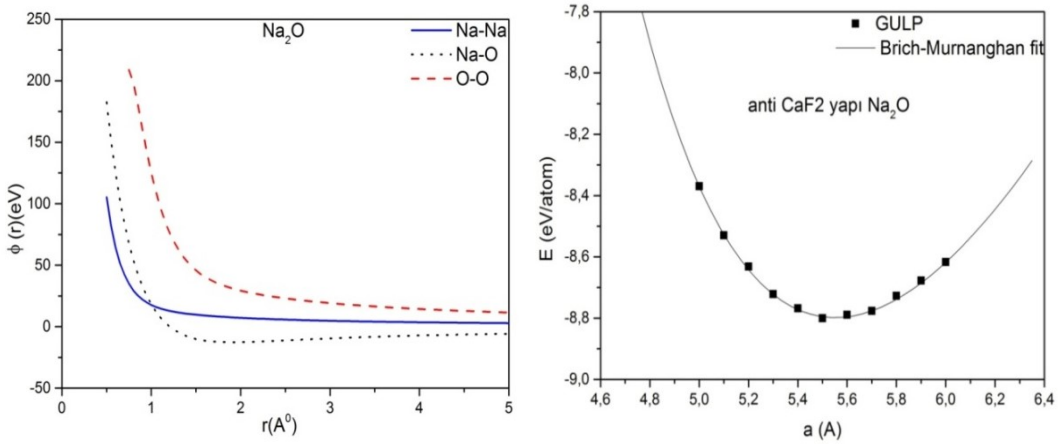
Tablo 3.2'de elde edilen sonuçlar değerlendirildiğindeen iyi optimizasyon sonuçlarını set 4 potansiyel parametrelerinden elde edildiği gözlendi.Set 4 potansiyel parametreleri ile elastik sabitler hesaplanarak tüm optimizasyon sonuçları Tablo 3.3'de verildi.

Tablo 3.3 Na_2O için elde edilen elastik sabit sonuçları.

	GULP	Literatür
C_{11} (GPa)	137.8	114[a]
C_{12}(GPa)	48.6	37.8[b]
C_{44}(GPa)	44.2	32.8[b]

[a] [152], [b] [155]

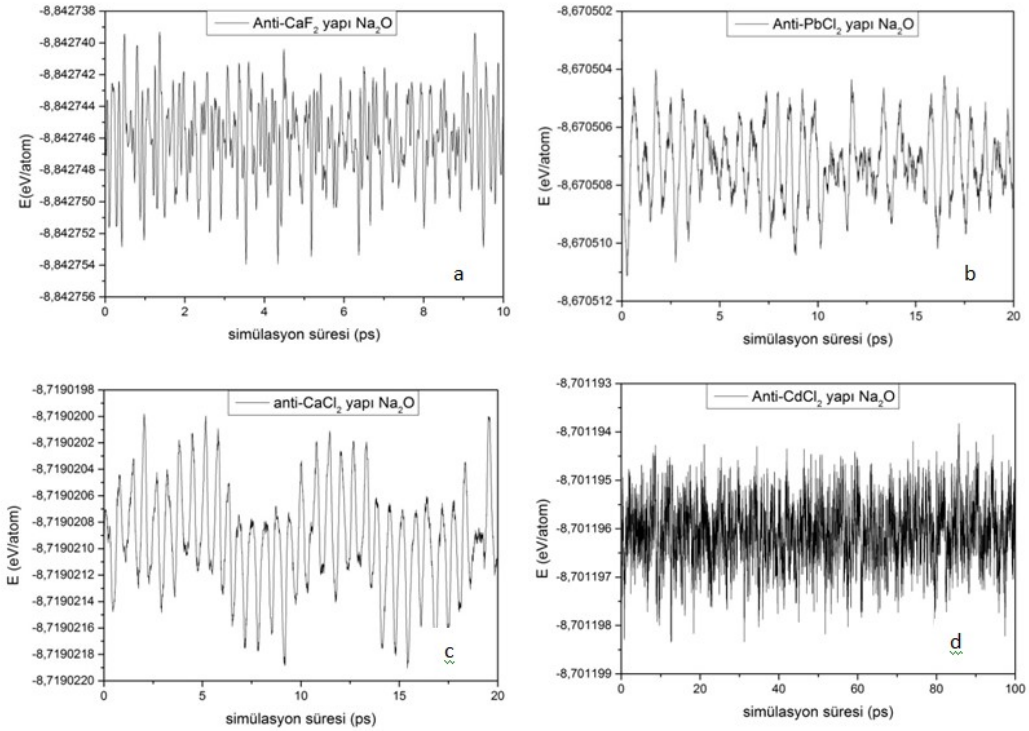
Anti-CaF_2 yapısında olan Na_2O için Şekil 3.3 a)'da Born- Mayer tipi potansiyelin atomlararası uzaklığa b)'de enerji örgü sabiti değişimi verildi. Sistemin en karalı yapısı olan Anti-CaF_2'de yapı kurulup Brich Murnanghan fiti yapıldı ve Şekil 3.3 b)'de verildi. Örgü sabiti 5.55 A bulundu. Deneysel veri ve optimizasyon sonuçları ile uyumludur.



(a) (b)

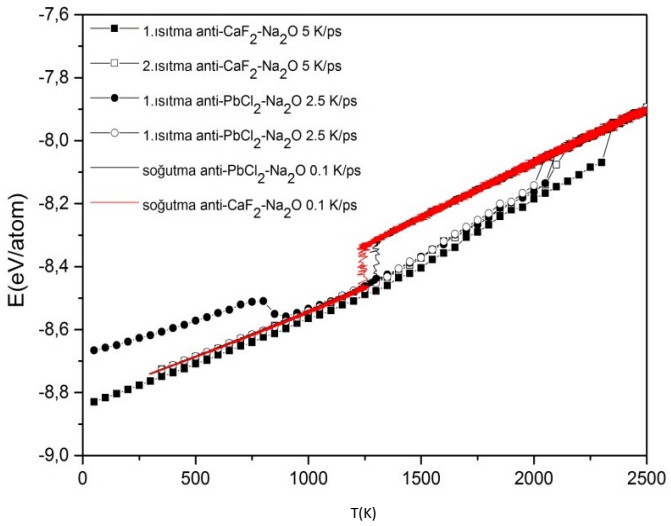
Şekil 3.3 Anti-CaF_2 yapısında olan Na_2O için a) Born-Mayer tipi potansiyel b) enerji örgü sabiti değişimi.

Şekil 3.4'de 0 K'de a) anti-CaF_2 b) anti-$PbCl_2$ c) anti-$CaCl_2$ d) anti-$CdCl_2$ yapı Na_2O için simülasyon süresince toplam enerjinin değişimi verildi.Toplam enerji belli bir değer etrafında salınım yapmaktadır. Bu salınım sistem kararlı duruma geçene kadar sürmektedir.



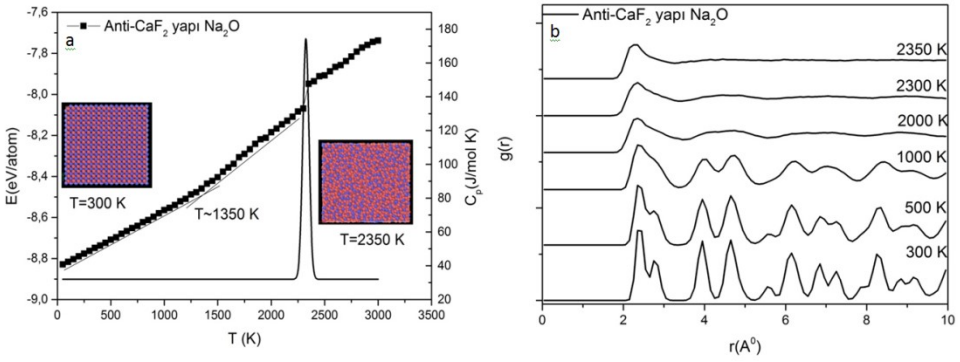
Şekil 3.4 Na_2O için 0 K'de a) anti-CaF_2 b) anti-$PbCl_2$ c) anti-$CaCl_2$ d) anti-$CdCl_2$ yapısında simülasyon süresince toplam enerjinin değişimi.

Şekil 3.5'de Anti-CaF_2 ve anti-$PbCl_2$ yapıda kurulan Na_2O sistemi için ısıtma ve soğutma sürecindeki kalorik eğriler verildi.Sistemin kararlı yapısını bulmak için; Anti-CaF_2 yapısındaki Na_2O, 0 K'den 2500 K'e kadar ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 10000 adım 0.001 zaman adımıyla γ=5K/ps ısıtma hızıyla birinci kez ısıtılmış sonra 2500 K'den 300 K'e kadar 22000000 adım sayısı 0.001 zaman adımı ile γ=0.1 K/ps soğutma hızı ile soğutulup ve sonra tekrar 300 K'den 2500 K'e kadar sistem ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 10000 adım 0.001 zaman adımıyla γ=5K/ps ısıtma hızıyla ikinci kez ısıtıldı. Anti-$PbCl_2$ yapısındaki Na_2O, 0 K'den 2500 K'e kadar sistem ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 20000 adım 0.001 zaman adımıyla γ=2.5K/ps ısıtma hızıyla birinci kez ısıtıldı ve sonra 2500 K'den 300 K'e kadar 22000000 adım sayısı 0.001 zaman adımı ile γ =0.1K/ps soğutma hızı ile soğutuldu ve sonra tekrar 300 K'den 2500 K'e kadar sistemΔT=50 K sıcaklık artışıyla 20000 adım 0.001 zaman adımıyla γ=2.5 K/ps ısıtma hızıyla ikinci kez ısıtıldı.



Şekil 3.5 Anti-CaF_2 ve anti-$PbCl_2$ yapısındaki Na_2O sistemi için ısıtma ve soğutma sürecinde kalorik eğriler.

Şekil 3.5'ten Anti-CaF_2 yapısındaki Na_2O sisteminin daha kararlı olduğu bulundu. MD simülasyonların da bulk sistemlerin erime noktalarını belirlemede en iyi yollardan birisi termal özelliklerden toplam enerjinin sıcaklıkla değişimini incelemektir. Bu amaçla Şekil 3.6 a)'da sistemin kararlı olduğu anti-CaF_2 yapısındaki Na_2O için toplam enerjinin ve C_p ısı sığasının veb) de toplam radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi verildi.

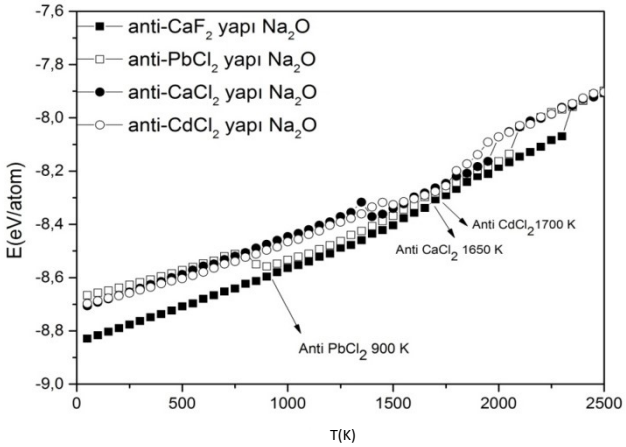


Şekil 3.6 Na_2O sistemin anti-CaF_2 yapısında a) toplam enerji ve ısı sığasının b) toplam radyal dağılım fonksiyonununsıcaklıkla değişimi

Şekil 3.6'da enerjinin düşüksıcaklıklarda lineer olarak arttığı gözlenmektedir. Enerjideki bu lineer artış sıcaklıkla artan kinetik enerjinin sonucudur. Bu lineer artış sırasında 1350 K'de enerji eğrisi eğim değiştirmektedir. Bunun anlamı sistem yaklaşık olarak 1350 K'de kararlı olduğu yapı bozularak katı-katı faz değişimi geçirmektedir. Erime noktasında sistem var olan iyonik bağlarını yitirdiğinden sıvı durumuna geçmekte ve bu durum enerji eğrisinde ani artış ile belli olmaktadır. Enerjide hızlıartışın gözlendiği sıcaklık değeri erime sıcaklığına karşılık gelmektedir. Ayrıca erime noktasında ısı sığasında daanormal bir artış gözlenmektedir. Isıtılan sistemin enerji sıcaklık eğrisinden 2300 K'e kadar lineer artarken 2300 K ile 2350 K arasında büyük bir artış(eğride kırılma) gözlenmektedir. Kırılmanın başladığı nokta erime noktası olarak adlandırılır ve 2350 K tamamen sıvı olduğu sıcaklıktır. Bulk sistemler için atomlararası etkileşme potansiyelinin test edilebilirliğinin bir ölçüsü de sıvı fazdaki sistemin radyal dağılım fonksiyonudur.Şekil3.6 b) de 300 K'deki toplam radyal dağılım fonksiyonu katı davranışı sergilemektedir. Sıcaklık arttıkça TRDF'nın pikleri genişler. 2000 K'de sistem katıdır ve TRDF'de ikinci pikte bir hörgüç bulunmktadır. 2300 K 'de erime noktasında ikinci pik belli belirsizdir ve sistem içinde katı ve sıvı bulunmaktadır ve aynı zamanda atomlar hem düzenli yapıda hem de düzensiz yapıdadır. Erime yüzeyde başladığı için yüzeydeki atomlar düzensizdir. 2350 K'de TRDF'da pikler tamamen kaybolmuş, sistem tamamen sıvı ve atomlar düzensiz yapıdadır.

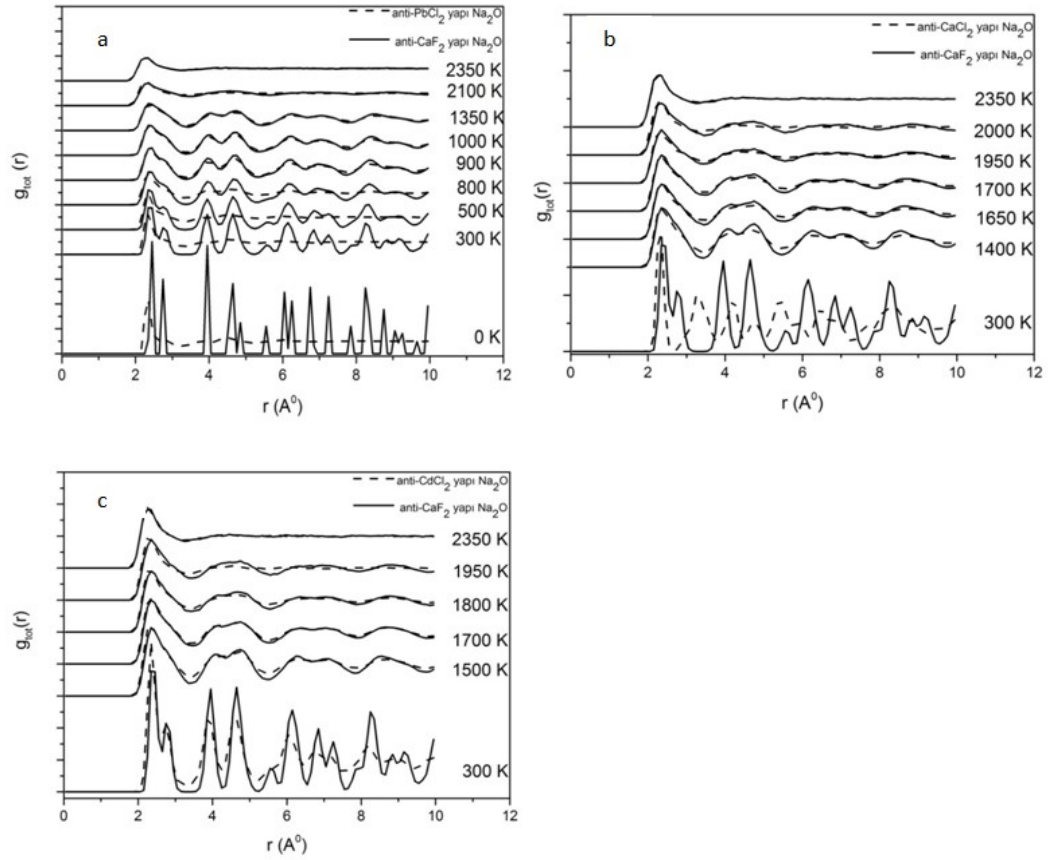
Bouaziz ve arkadaşları tarafından **[**38**]** Na_2O için 1023 K ve 1423 K'de iki katı-katı faz değişimi gözlenmiştir. Bu çalışmada Na_2O sistemi 4 farklı yapı olan Anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-$CaCl_2$ ve anti-$CdCl_2$ de kurulup Şekil 3.7'da sıcaklıkla değişenkalorik

eğrileri dolayısı ile enerji değerleri kıyaslandı. En düşük enerjiye sahip olduğu için en kararlı olan yapının anti-CaF_2 olduğu gözlendi. Toplam enerji 900 K, 1650 K ve 1700 K'de ani bir düşüş gözlenmekte ve sırasıyla sistem anti-$PbCl_2$, anti-$CaCl_2$ ve anti-$CdCl_2$'den karalı olduğu yapı anti-CaF_2'ye geçiş yapmaktadır. Toplam enerji 2300 K, 2050 K, 1950 K ve 1900 K 'de ani bir artış göstermektedir sırasıyla anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-$CaCl_2$ ve anti-$CdCl_2$ yapı Na_2O için erime noktasına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.7 Na_2O sisteminin dört farklı yapısal fazda toplam enerjisinin sıcaklığa göre değişimi.

Şekil 3.8'de anti-$PbCl_2$, anti-$CaCl_2$ ve anti-$CdCl_2$ yapı ile anti-CaF_2 yapının TRDF'nı farklı sıcaklıklarda karşılaştırmalı olarak verildi.Şekil 3.8'de görüldüğü üzere anti-CaF_2, anti-$CaCl_2$ ve anti-$CdCl_2$ 300 K'de katı faza benzer iken anti-$PbCl_2$ yapı ne 0 K'de ne de 300 K'de katı yapıya benzememektedir amorf yapıdadır. Şekil 3.8 a) anti-CaF_2 yapısındaki Na_2O ısıtıldıkça pik yükseliği azalmakta ve pikler yayvanlaşmakta ve yok olmakta iken anti-$PbCl_2$ yapısında ise ısıtıldıkça pik yüksekliği artmaktadır ve 900K'de iki yapının TRDF üst üste binmekte ve 1350K'de tamamen aynı çıkmaktadır. Şekil 3.8 b)'de 1650 K'de anti-CaF_2 ile anti-$CaCl_2$ 1650 K'de ve Şekil 3.8 c)'de 1700 K'de anti-CaF_2 ile anti-$CdCl_2$ aynı genlikli ve aynı konumları sahip pikler vermektedir. Şekil 3.7-8'den Na_2O sistemi için kurulan yapıların anti-$PbCl_2$, anti-$CaCl_2$ ve anti-$CdCl_2$ önce anti-CaF_2 sonrada 1700 K'de bütün yapıların başka bir yapıya geçtiği gözlendi.



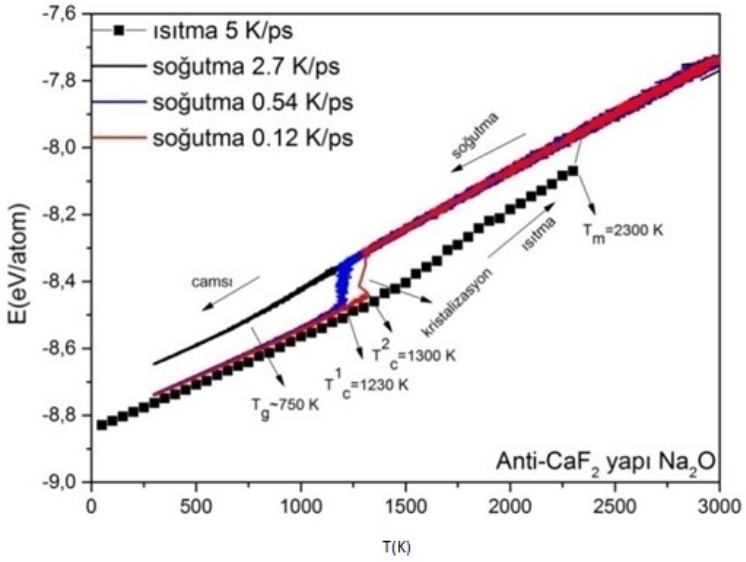
Şekil 3.8 Na_2O sistemi için farklı yapısal fazlarda elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması a) anti-CaF_2 ve anti-$PbCl_2$ b) anti-CaF_2 ve anti-$CaCl_2$ c) anti-CaF_2 ve anti-$CdCl_2$ yapı.

Na_2O sistemi için Tablo 3.4'de Na - Na, O – O ve Na - O atomları arasında çiftler radyal dağılım fonksiyonunda pik konumu karşılaştırılması verildi. Tablo 3.4'de Şekil 3.6 b)'de , yüzey merkezli kübik (FCC) anti-CaF_2 yapısında olan Na_2O için 300K'deki pik konumları araştırıldı ve 2 türlü karşılaştırıldı. Birincisi; radyal dağılım fonksiyonu (RDF) eğrileri, kristal yapılı bir katının en yakın komşu uzaklıklarında keskin pikler gösterir. Bu keskin pikler FCC birim hücreli bir kristal için, r_o en yakın komşu uzaklığının 1, √2, √3, √4 katlarındaki uzaklıklarda keskin pikler gösterir.

Tablo 3.4 Na_2O sistemi için atomlararası çiftler radyal dağılım fonksiyonu pik konumlarının karşılaştırılması.

		1.pik	2.pik	3.pik	4.pik
Na-Na	Bu çalışma	2.75	3.94	4.84	5.55
	Teori [156]	$\frac{a}{2}=2.77$	$\frac{a}{2}\times\sqrt{2}=3.92$	$\frac{a}{2}\times\sqrt{3}=4.79$	$\frac{a}{2}\times\sqrt{4}=5.55$
O-O	Bu çalışma	3.94	5.54	6.84	7.84
	Teori [156]	$\frac{a\sqrt{2}}{2}=3.92$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}\times\sqrt{2}=5.54$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}\times\sqrt{3}=6.78$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}\times\sqrt{4}=7.84$
Na-O	Bu çalışma	2.35	4.64	6.05	7.25
	Teori [156]	$\frac{a\sqrt{3}}{4}=2.40$	$\frac{a\sqrt{3}}{4}\times\sqrt{2}=3.39$	$\frac{a\sqrt{3}}{4}\times\sqrt{3}=4.15$	$\frac{a\sqrt{3}}{4}\times\sqrt{4}=4.8$

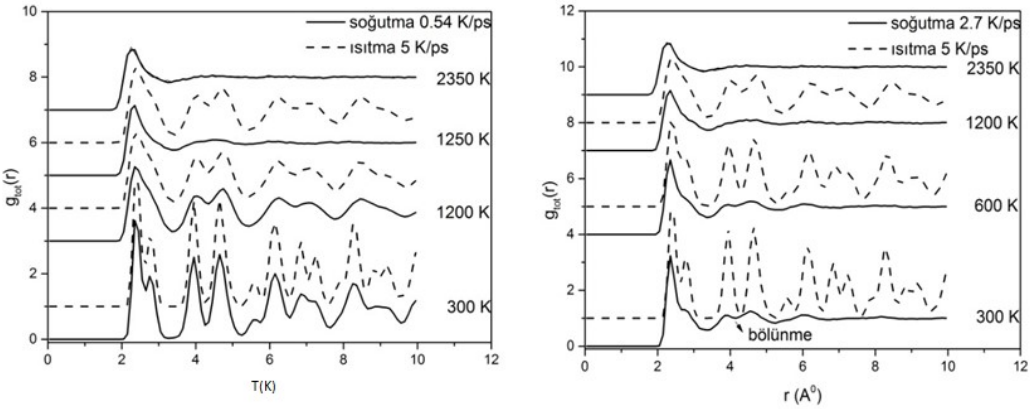
Camsı geçiş sıcaklığını ve kristalizasyon sıcaklığını bulmak için anti-CaF_2 yapısında olan Na_2O sistemi 3000K'den 300K'e kadar 3 farklı soğutma hızı kullanılarak soğutuldu. Bunlardan birincisi, 21000000 adım sayısı ve 0.001 zaman adımı ile γ=0.12 K/ps soğutma hızı, ikincisi, 5000000 adım sayısı 0.001 zaman adımı ile γ=0.54 K/ps soğutma hızı, üçüncüsü 1000000 adım sayısı ve 0.001 zaman adımı ile γ=2.7 K/ps soğutma hızıdır. Şekil 3.9'da anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için farklı soğutma hızı ile enerji sıcaklık değişimi verilmektedir. Erime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda hem ısıtma hem de farklı soğutma oranlarıyla elde edilen enerji eğrileri neredeyse birbirleriyle üst üstedir. Yüksek sıcaklıklardaki sistemin toplam enerjisi, soğutma süreci boyunca kritik sıcaklık değerine kadar lineer azalma gösterdi. Bu lineer davranış bazı kritik sıcaklık değerinde bozulur. Bu değerler kristalizasyon veya camsı geçiş sıcaklıklarına karşılık gelirler. Erime noktası ve camsı geçişin başladığı noktalar arasında ise yine farklı soğutma oranlarıyla elde edilen sıcaklığa karşı enerji eğrileri hemen hemen aynı eğim açısı ile azalırken, sistem bubölgede halen sıvı gibi davranmaktadır. Bu davranışın olduğu bölgeaşırı soğutulmuş bölge (supercooled region) olarak bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda atomların sahip oldukları kinetik enerji sebebiyle enerji eğrisi daha gürültülüdür fakat aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde azalan kinetik enerji nedeniyle enerjideki gürültü azalmıştır. Aşırı soğuk sıvı için farklı soğutma hızlarıyla elde edilen enerji eğrileri üst üstedir. Bu durum, soğutma hızına bağlı olarak, sıvı içinde bir başka kristal fazın çekirdeklenmediği anlamına gelir.



Şekil 3.9 Anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için farklı soğutma hızlarında enerji sıcaklık değişimi.

Enerjideki bu ilişki Şekil 3.9'da görüldüğü üzere 1300K'in altındaki sıcaklıklarda bozulur: soğutma hızı 0.54 K/ps ve 0.12 K/ps iken sırasıyla enerji eğrisinde 1230 K ve 1300 K'de kırılma gözlenmiş olup bu sıcaklıklar sistemin kristalizasyon sıcaklıklarına karşılık gelir. Kristalizasyon sıcaklığı, düşük soğutma hızlarında atomların kristal örgü pozisyonlarına yerleşebilmek için daha fazla zamana sahip olmaları nedeniyle soğutma hızı ile ters orantılıdır: yüksek soğutma hızı düşük kristalizasyon sıcaklığına sebep olur. Belirlenen kristalizasyon sıcaklıklarıdeneysel değer olan 1240 K'e çok yakındır **[**157**]**. γ=2.7 K/ps soğutma hızı ile camsı geçiş sıcaklığı 750 K olarak gözlendi.

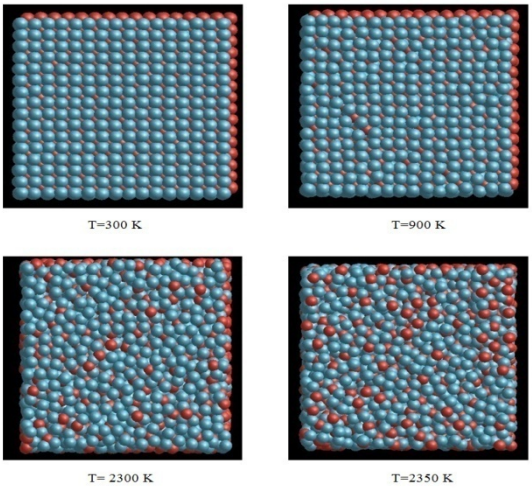
Şekil 3.10 anti-CaF_2 yapısında Na_2O için a)'da 5 K/ps ısıtma ve 0.54 K/ps soğutma sürecinde b)'de 5 K/ps ısıtma ve 2.7 K/ps soğutma sürecinde toplam radyal dağılım fonksiyonları verildi. Sistem 5 K/ps hız ile ısıtılıp 0.54 K/ps soğutma hızı ile soğutulduktan sonra 300 K toplam radyal dağılım fonksiyonunda ısıtma ve soğutma TRDF eğrileri aynı genlikli ve yanı konumlara sahip pikler vermektedir. Şekil 3.10 b)'de 300 K'de soğutma sonunda TRDF'ın camsı sistemlere has olan ikinci pikte bölünme gözlendi.



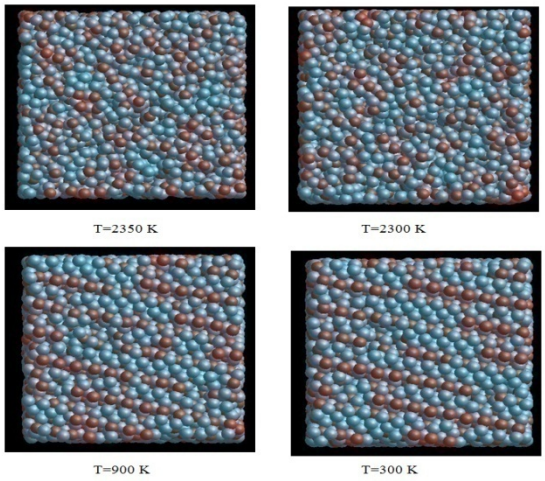
(a) (b)

Şekil 3.10 Anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için ısıtma ve farklı soğutma hızlarında elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonu.

Şekil 3.11'de Anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için ısıtma görüntüleri verildi. 300 K bulk Na_2O katı ve düzenli yapıdadır. Sıcaklık arttıkça düzensiz yapıya geçmekte 2350 K'de sistem tamamen düzensiz ve sıvıdır.



Şekil 3.11 Anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için ısıtma görüntüleri.

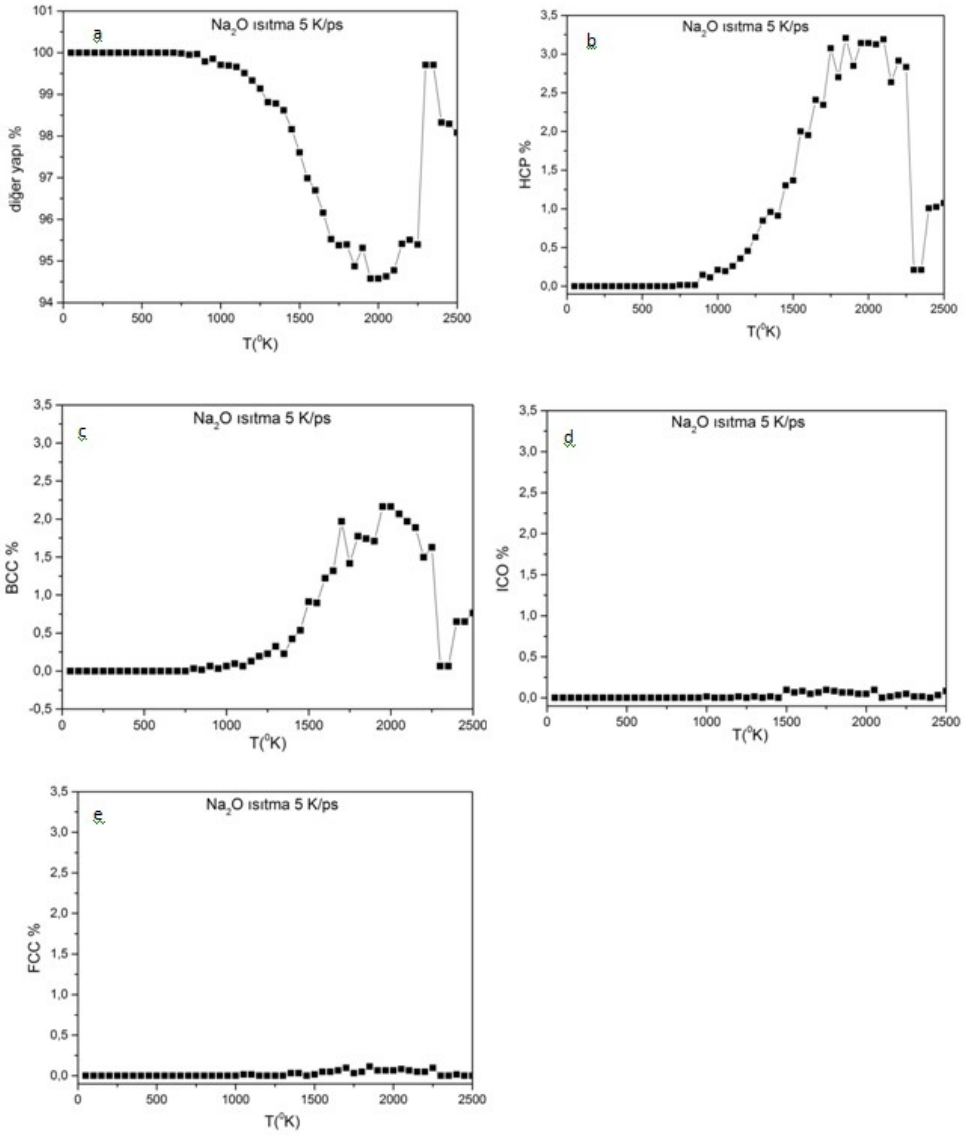


Şekil 3.12 Anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için soğutma görüntüleri.

Sistem 2350 K'den 300 K'e kadar soğutulup ve Şekil 3.12'da anti-CaF_2 yapısında Na_2O sistemi için soğutma görüntüleri verildi. Sistem soğutuldıkça sıvılara has düzensiz durumdan katının düzenli kristal fazına geçmektedir.

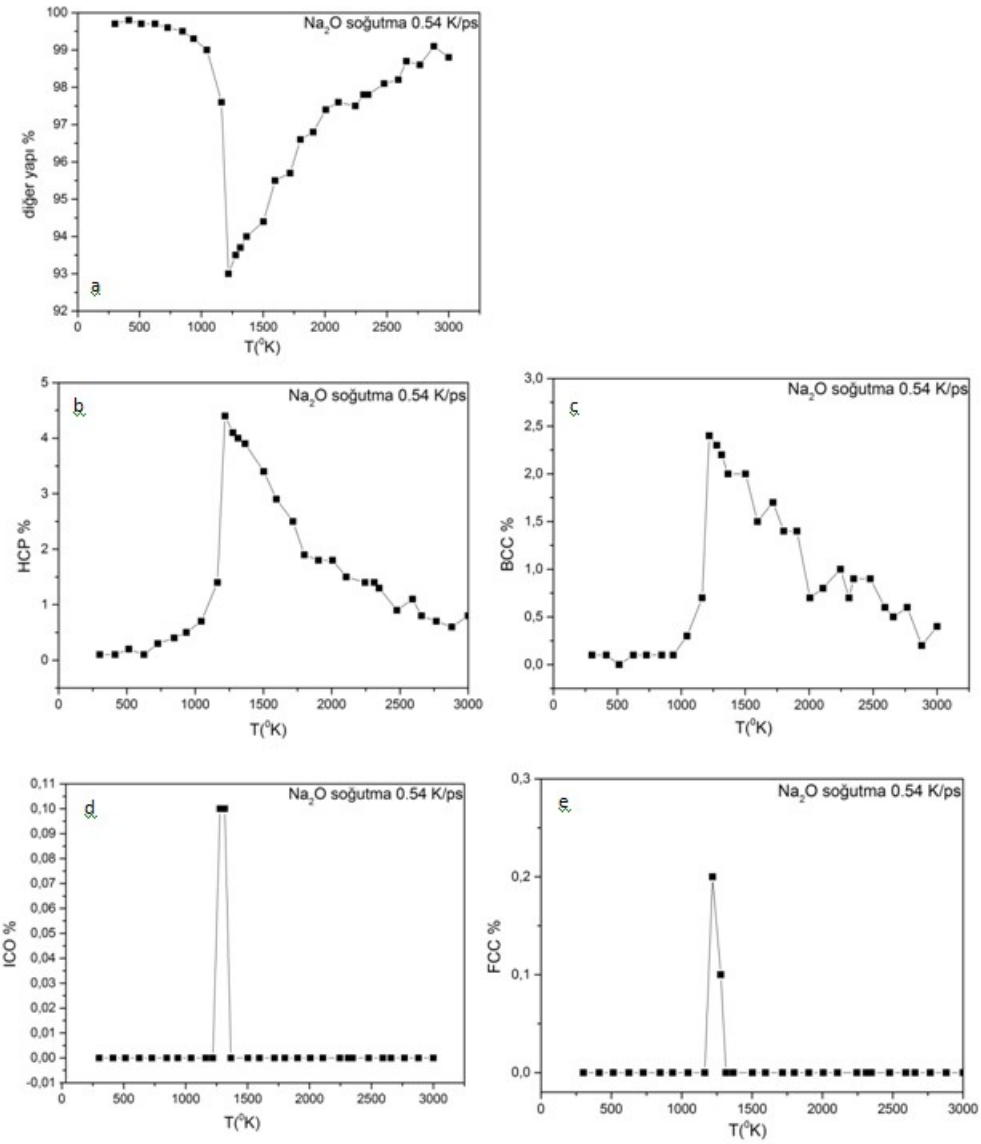
Atomik Yapı Analizi

Anti-CaF_2 yapısında kurulan Na_2O sisteminin ısıtma surecinde atomik yapısının değişimi OVITO programı yardımı ile bağ açı analizi (BAA) yöntemi kullanılarak belirlendi veyüzde değişim olarak Şekil 3.13'de verildi.Şekil 3.13 a)'da diğer yapı olarak adlandırılan anti-CaF_2 yapı Na_2O ısıtıldıkça yaklaşık %3'e kadar HCP yapıya yaklaşık %2 'e kadar BCC yapıya dönüştüğü gözlendi. Şekil 3.13 a-b-c'de sırasıyla erime noktası ve tamamen sıvı olduğu sıcaklıklarda sistem aynı yapıya sahiptir. Şekil 3.13 d-e)'den sistem ICO ve FCC bu yapıları hemen hemen hiç içermemektedir.



Şekil 3.13 Anti-CaF_2 yapısındaki Na_2O sisteminin ısıtma sürecinde BAA yöntemi ile belirlenen atomik yapı değişimi a) diğer yapı b) HCP c) BCC d) ICO e) FCC.

Anti-CaF_2 yapısında kurulan Na_2O sisteminin soğutma surecindeki atomik yapısının değişimi OVITO programı yardımı ve BAA yöntemi kullanılarak belirlendi ve yüzde değişim olarak Şekil 3.14'de verildi. Anti-CaF_2 yapısındaki Na_2O sistemi 0.54K/ps ile soğutulduğunda sistemin 1230 K'de kristalize olduğu gözlendi. Şekil 3.14 a)'da diğer yapı olarak adlandırılan anti-CaF_2 yapı 1230 K'de sert düşüş yapmakta ve b-c)'de sistem yaklaşık 1230 K'de keskin artış yapmaktadır. Şekil 3.14 a)'daki bu sert düşüşün sebebi sistemin yapısının b)'de yaklaşık %4.5 HCP yapıya c)'de %2.5 BCC yapıya dönüşmesindendir. d-e)'den sistem ICO ve FCC yapıları hiç içermemektedir.



Şekil 3.14 Anti-CaF_2 yapısındaki Na_2O sisteminin soğutma sürecinde BAA yöntemi ile atomik yapı değişimi a) diğer yapı b) HCP c) BCC d)ICO e) FCC.

3.1.1.b Nano Na_2O Sistemi

Bu bölümde nano Na_2O malzemesi için katı ve içi boş nanoparçacık, kare ve silindir nanotel, içi boş silindir nanotel sistemleri çalışıldı.Bu bölümde Na_2O katı nanoparçacık [**158**] ve Na_2O silindirik nanotel sistemi için [**159**] poster bildiri yapıldı.

Na_2O Katı ve İçi Boş Nanoparçacık

Anti-CaF_2 yapısına ait birim hücresinde 12 atom bulunan Na_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 40x40x40 şeklinde çoğaltılıp küresel farklı yarıçaplarda kesilip Na_2O nanoparçacıkları oluşturuldu. Nanoparçacık sistem için sabit atom sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (NVT) periyodik sınır şartları kullanıldı. Sistem ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 10000 adım 0.001 zaman adımıyla ısıtıldı(γ=5 K/ps). Bu çalışmada kullanılan katı ve içi boş küresel Na_2O nanoparçacık için sırasıyla Tablo 3.5'da farklı D, çaplarına karşılık gelen atom sayıları, Tablo 3.6'de iç çap $d_{iç}$, dış çap $D_{dış}$değerleri ile birlikte karşılık gelen atom sayıları verildi.

Tablo 3.5 Na_2O katı küresel nanoparçacık için ebad ve atom sayıları.

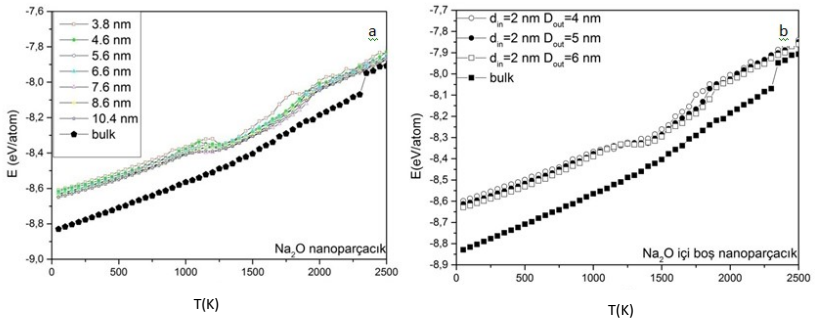
D(nm)	N(atoms)
3.8	2001
4.6	3600
5.6	6477
7.6	16107
8.6	23361
10.4	41232

Tablo 3.6 Na_2O içi boş küresel nanoparçacık için ebad ve atom sayıları.

$d_{iç}$ (nm)	$D_{dış}$ (nm)	Atom sayısı
2	4	2064
2	5	4293
2	6	7644

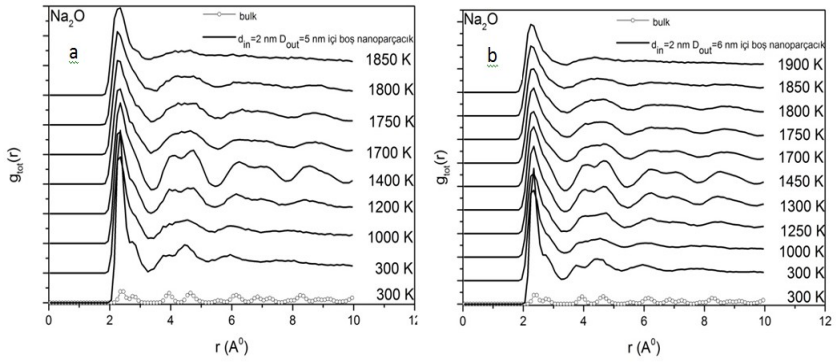
Şekil 3.15'te Na_2O sistemi a) nanoparçacık b) içi boş nanoparçacık için ebada bağlıenerji sıcaklık değişimi verildi. Şekil 3.15 a)'da Na_2O nanoparcacık sistem 1300-1400 K arasında katı-katı faz değişimi gözlenirken 1800 K-2050 K arası erime

gözlenir.Na_2O nanoparçacık sisteminde ebad arttıkça erime noktası artar. 5.6 nm çaptan küçük çapa sahip Na_2O nanoparçacıkta enerji eğrisinde değişim gözlenirken 5.6 nm'den büyük çapa sahip Na_2O nanoparçacıkta enerji eğrisinde değişim gözlenmez. Şekil 3.15 b)'de Na_2O içi boş nanoparçacık 1200 K -1450 K arasında katı-katı faz değişimi gözlendi. Toplam enerjide 1700 K, 1800 K ve 1850 K'de ani bir artış gözlenir sırasıyla $d_{iç}$=2 nm ve $D_{dış}$=4 nm,5 nm, 6 nm için bu sıcaklıklar erime noktasıdır.



Şekil 3.15 Na_2O sistemi a) nanoparçacık b) içi boş nanoparçacık için farklı ebadlarda enerji sıcaklık değişimi.

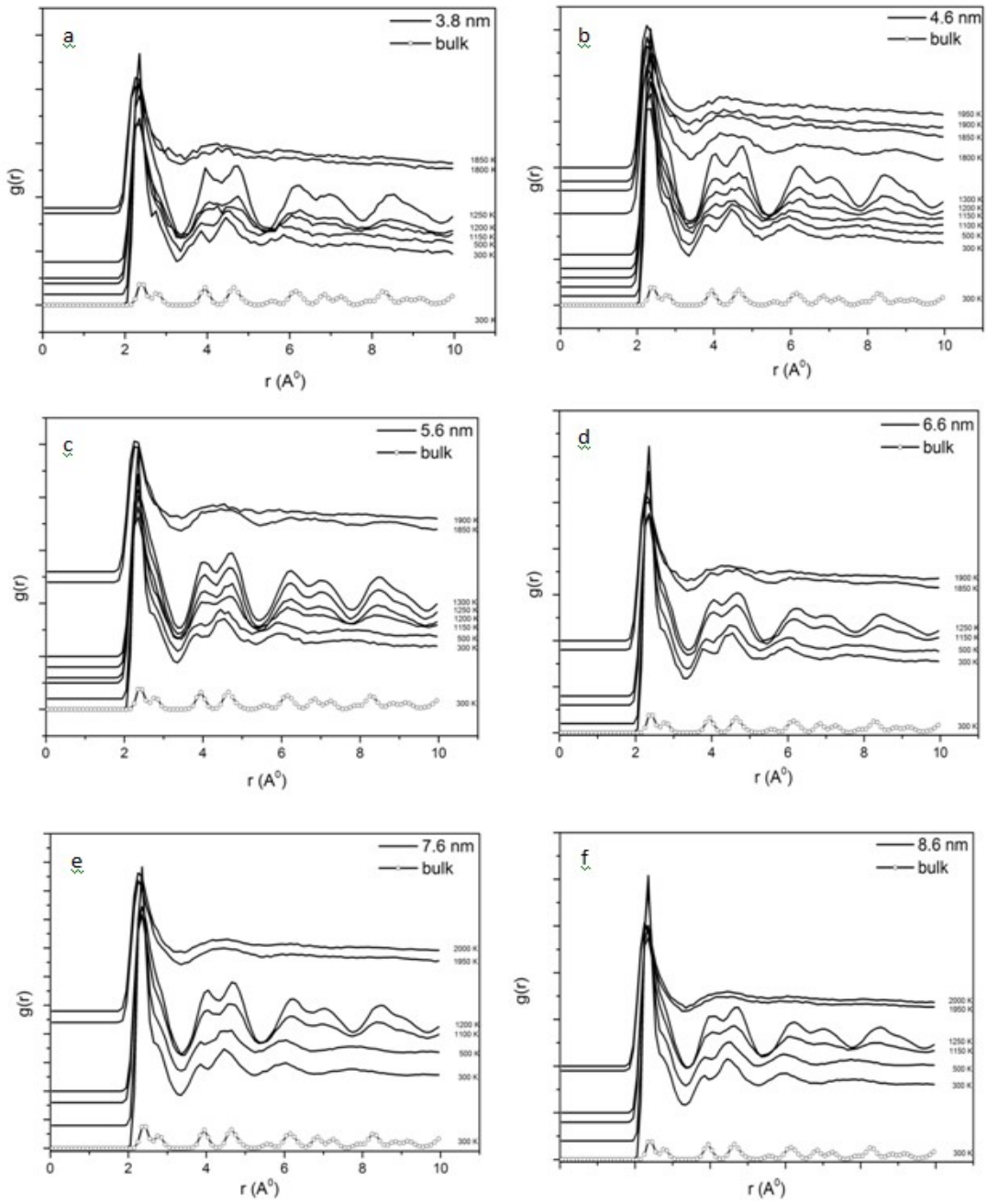
Şekil 3.16'da a) $d_{iç}$=2 nm, $D_{dış}$=5 nm b) $d_{iç}$=2 nm $D_{dış}$=6 nm için Na_2O içi boş nanoparçacık toplam radyal dağılım fonksiyonu karşılaştırmalı olarak verildi.



Şekil 3.16 Farklı ebadlarda Na_2O içi boş nanoparçacık sistemi için ısıtma sürecinde elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonu.

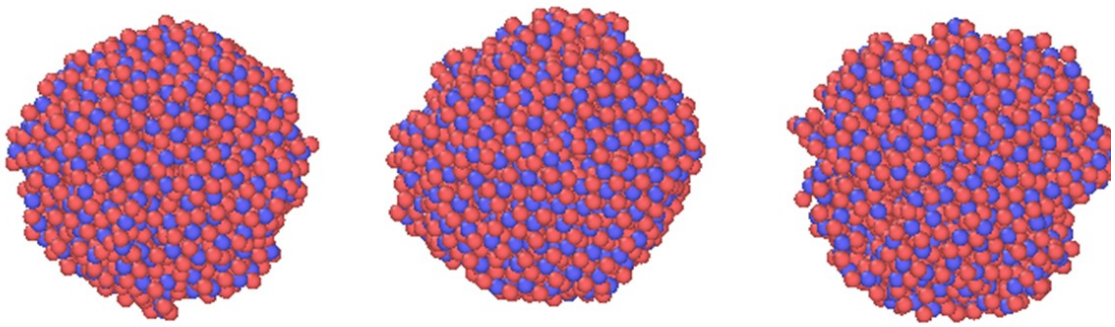
Bu sistemler için 1200 K ve 1250 K pik yüksekliği artmaya başlamakta ve 1400 K ve 1450 K'deki pik yüksekliği maksimuma ulaşmakta bunun anlamı sırasıyla $d_{iç}$=2 nm ve $D_{dış}$=5 nm, $D_{dış}$=6 nm için 1200 K ve 1250 K'de katı-katı faz geçişi başlamış, 1400 K ve 1450 K'dekatı-katı faz değişimin gerçekleştiği gözlendi.

Şekil 3.17'de farklı ebatlardaki Na_2O nanoparçacık sistemi için a) 3.8 nm b) 4.6 nm c) 5.6 nm d) 6.6 nm e) 7.6 nm f) 8.6 nm için toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi.Nanoparçacık sistem 300 K'de katı durumdadır. Sıcaklık arttıkça TRDF'nın pik yüksekliği arttığı ve sisteminkatı-katı faz değişiminin gerçekleştiği gözlendi. Daha yüksek sıcaklıklarda TRDF pikleri yayvanlaşma ve sistem erimektedir. Sonuç olarak nanoparçacık boyutu arttıkça sistemin erime noktası arttığı gözlendi.



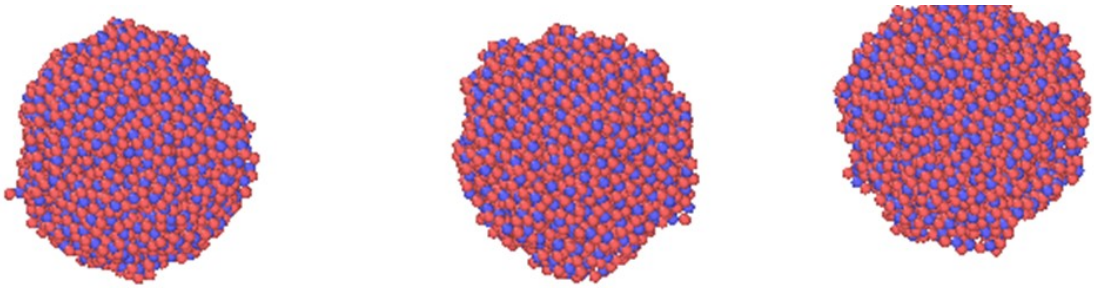
Şekil 3.17 Farklı ebatlardaki Na_2O nanoparçacık sistemi için ısıtma sürecinde elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonu.

Şekil 3.18-3.20'de sırasıyla çapı 3.8, 4.6 nm Na_2O nanoparçacık, iç çapı 2nm dış çapı 6nm olan Na_2O içi boş nanoparçacık'ın MD simülasyon görüntüleri verildi.



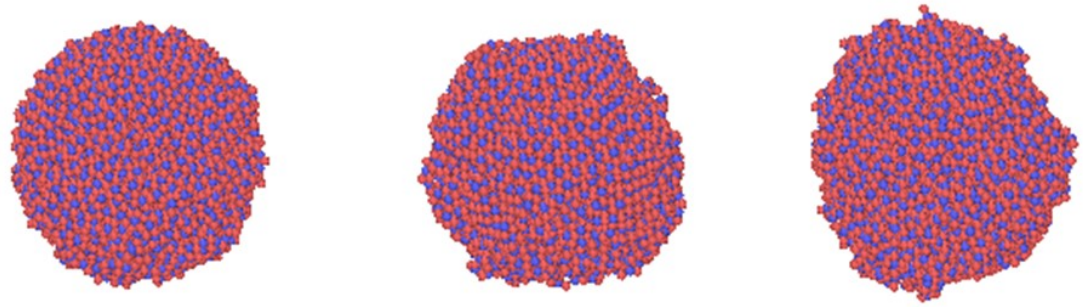
T=300 K T=1250 K T= 1800 K

Şekil 3.18 Çapı 3.8nm olan Na_2O nanoparçacık MD simülasyon görüntüleri



T= 300 K T= 1300 K T= 2000 K

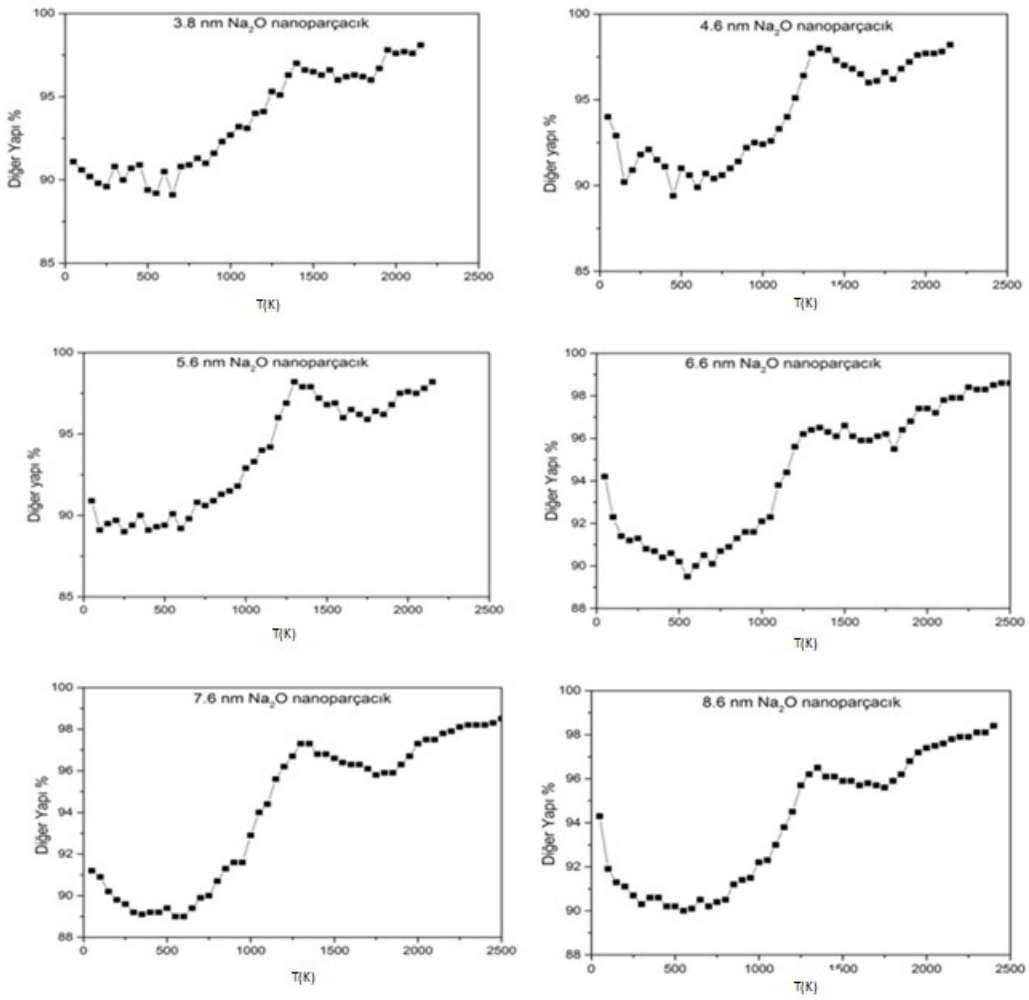
Şekil 3.19 Çapı 4.6 nm olan Na_2O nanoparçacık MD simülasyon görüntüleri



T=300 K T=1450 K T= 1900 K

Şekil 3.20 İç çapı 2nm dış çapı 6nm olan Na_2O içi boş nanoparçacık'ın MD simülasyon görüntüleri.

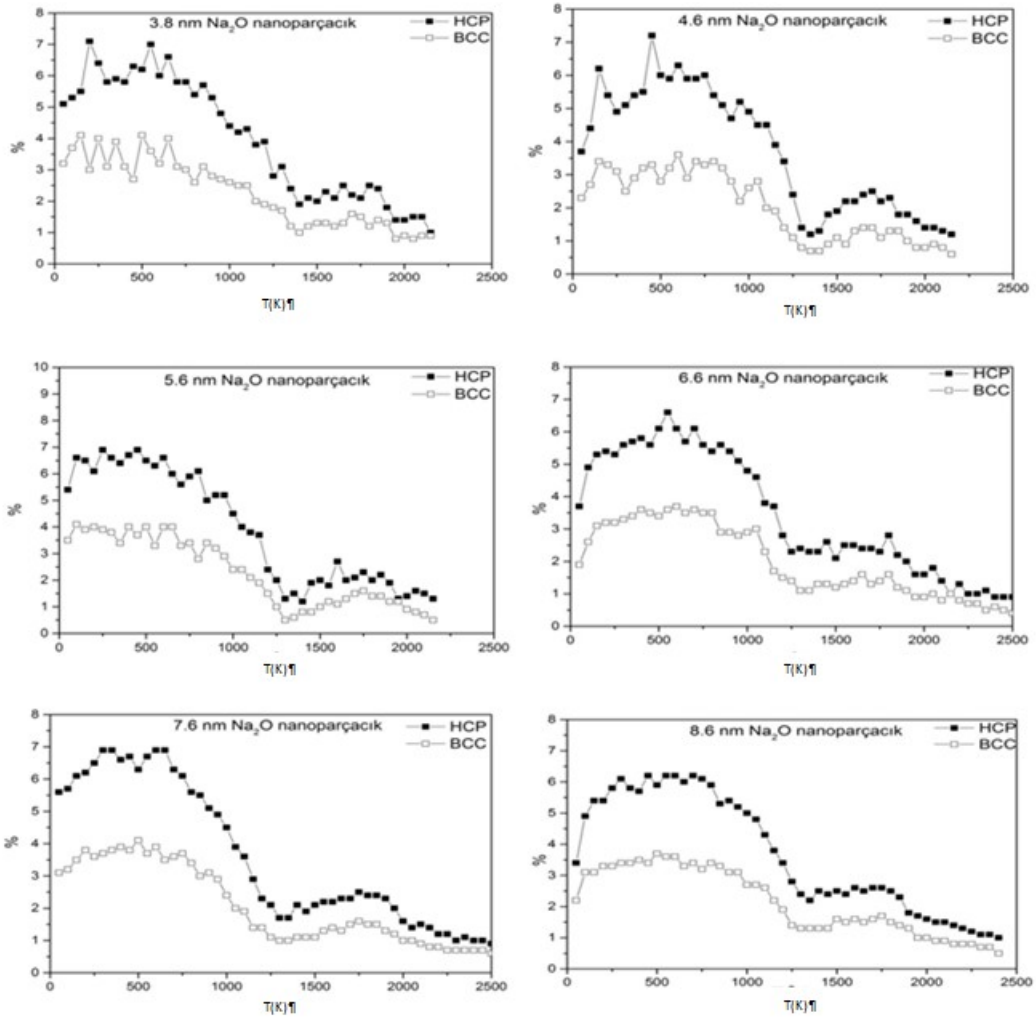
Şekil 3.21'de farklı ebatlardaki Na_2O nanoparçacık sisteminde diğer yapı olarak adlandırılan Anti-CaF_2 yapının BAA analizi ile OVITO programı kullanılarak elde edilen yüzde atom değişimi verilmektedir.



Şekil 3.21 Farklı ebadlardaki Na_2O nanoparçacık sistemi için BAA analizi ile elde edilen Anti-CaF_2 yapının yüzde değişimi.

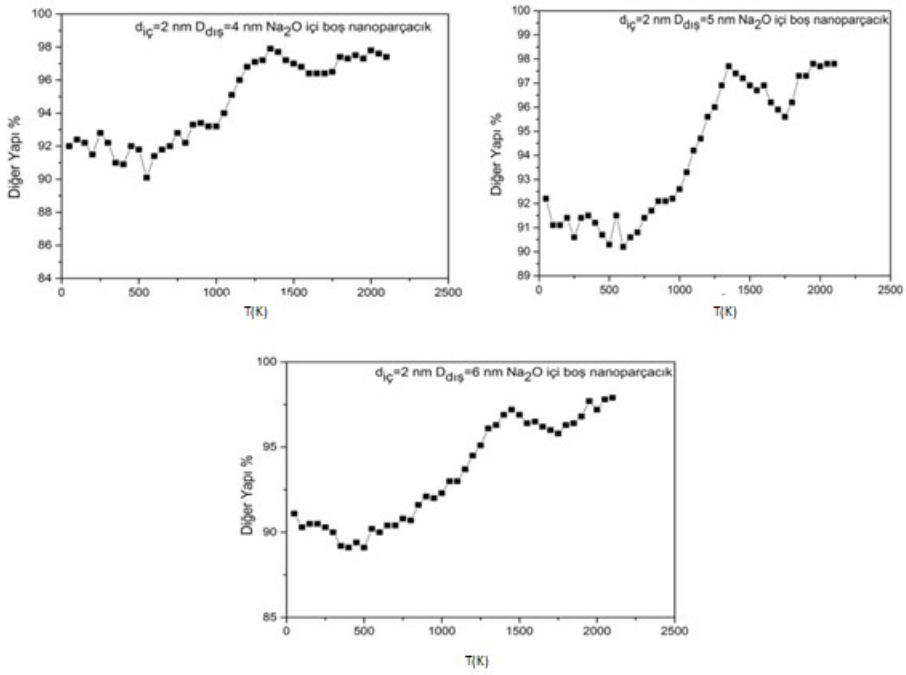
Şekil 3.22'de 3.8nm, 4.6nm, 5.6 nm, 6.6 nm, 7.6 nm ve 8.6 nm ebadlarındaki Na_2O nanoparçacık sistemi için OVITO programı ile BAA yöntemi ile ısıtma sürecinde elde edilen atomik yapının HCP ve BCC değişimi verildi. Sistemlerin diğer yapının artış gösterdiği sıcaklıkta HCP ve BCC yapı nerdeyse %0'dır yani sistemdeki HCP ve BCC yapılar kaybolduğu gözlendi. Na_2O nanoparçacık sistemleri için için bu yapı değişikliği 1300 K-1400 K arasında gözlendi. 3.8 nm Na_2O nanoparçacık sistemi 1850 K, 4.6 nm Na_2O nanoparçacık sistemi 1900 K, 5.6 nm Na_2O nanoparçacık sistemi için 1900 K'de,

6.6 nm Na_2O nanoparçacık sistemi 1900 K'de, 7.6 nm Na_2O nanoparçacık sistemi 2000 K'de, 8.6 nm Na_2O nanoparçacık sistemi 2000 K'de tamamen sıvı olduğu gözlendi. Bu durumu diğer yapının lineer davranışa geçtiği artık yapı değişiminin olmadığı durumdan gözlendi.



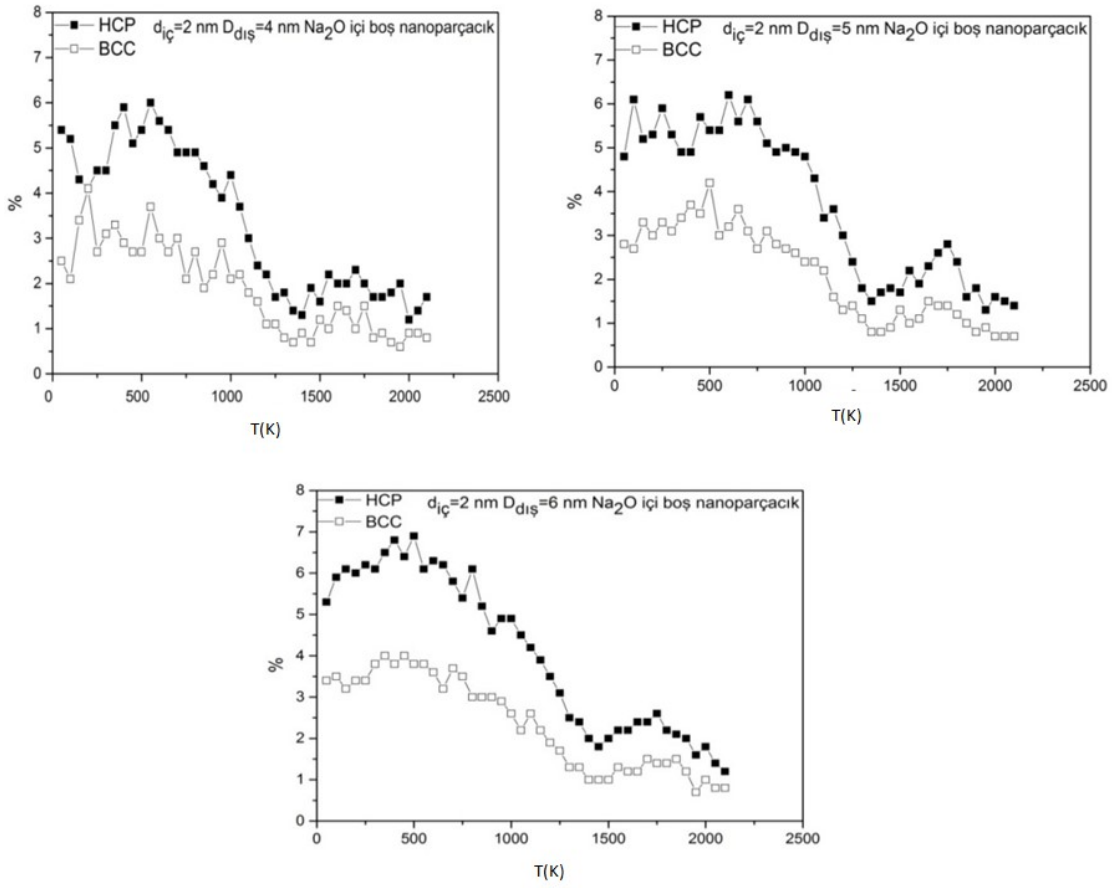
Şekil 3.22 Farklı ebadlardaki Na_2O nanoparçacık sistemi için ısıtma sürecinde HCP ve BCC yapının değişimi.

Şekil 3.23'de $d_{iç}$=2nm ve $D_{dış}$=4 nm, 5 nm, 6 nm ebadlarında içiboş Na_2O nanoparçacık sistemi için BAA analizi ile elde edilen Anti-CaF_2 yapının yüzde değişimi verildi.



Şekil 3.23 Farklı ebadlardaki içi boş Na_2O nanoparçacık sistemi için BAA analizi ile elde edilen Anti-CaF_2 yapının yüzde değişimi.

Şekil 3.24'de $d_{iç}$=2nm ve $D_{dış}$=4 nm, 5 nm, 6 nm ebadlarında içi boş Na_2O nanoparçacık sistemi için ısıtma sürecinde HCP ve BCC yapının değişimi verildi.Na_2O içi boş nanoparçacık sistem1350 K -1450 K arasında Şekil 3.23'de keskin pik yapmakta ve Şekil 3.24'de sert düşüş yapmaktadır. Bu durum sistemin HCP ve BCC yapıdan diğer yapıya dönüştüğü ve bu sıcaklıklarda diğer yapının yaklaşık %100, HCP ve BCC yapının %0 olduğu gözlendi. Na_2O içi boş nanoparçacık sistemi 1700 K, 1800 K ve 1850 K'de ani bir artış gözlenir sırasıyla sırasıyla $d_{iç}$=2 nm ve $D_{dış}$=4 nm, 5 nm, 6 nm için bu sıcaklıklar erime noktasıdır Bu durumu diğer yapının lineer davranışa geçtiği artık yapı değişiminin olmadığı durumdan gözlendi.



Şekil 3.24 Farklı ebatlardaki içi boş Na_2O nanoparçacık sistemi için ısıtma sürecinde HCP ve BCC yapının değişimi.

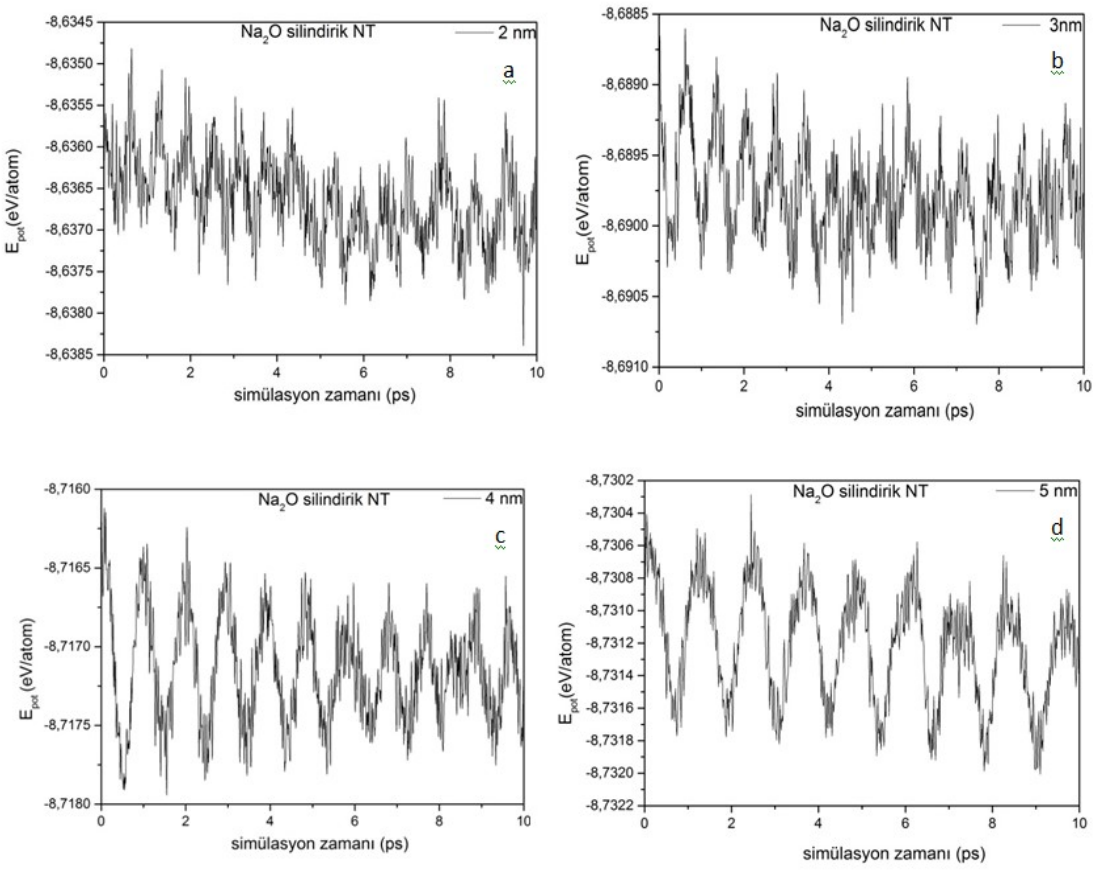
Kare ve Silindirik Na_2O Nanotel

Na_2O nanotellerde erime sürecindeki ebat ve şekil etkilerini gözlemleyebilmek için farklı ebat ve şekillere sahip nanotellerle çalışıldı. Tablo 3.7'de 22 nm yükseklikteki silindirik ve kare Na_2O nanotel için her bir boyuta karşılık atom sayıları verildi. Ebad D, silindirik nanotel için çap, kare nanotel için bir kenar uzunluğuna karşılık gelmektedir.

Tablo 3.7 Silindirik ve kare Na_2O nanotel için ebada bağlı atom sayıları

D(nm)	Atom Sayısı	
	Silindirik Nanotel	Kare Nanotel
2nm	6240	7680
3nm	13440	17280
4nm	24360	30720
5nm	37920	48000

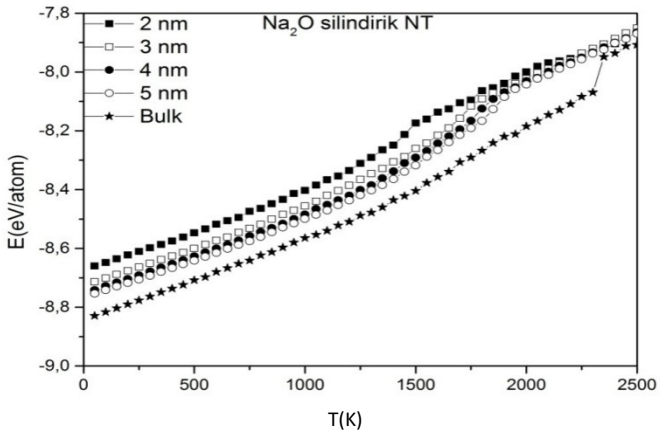
Şekil 3.25'de farklı çaplardaki silindirik nanotel için 300 K'de a) 2 nm b) 3 nm c) 4 nm d) 5 nm Na_2O simülasyon süresince potansiyel enerjinin değişimi verildi.



Şekil 3.25 Farklı çaplardaki Na_2O Silindirik Nanotel için 300 K'da simülasyon süresince potansiyel enerjinin değişimi.

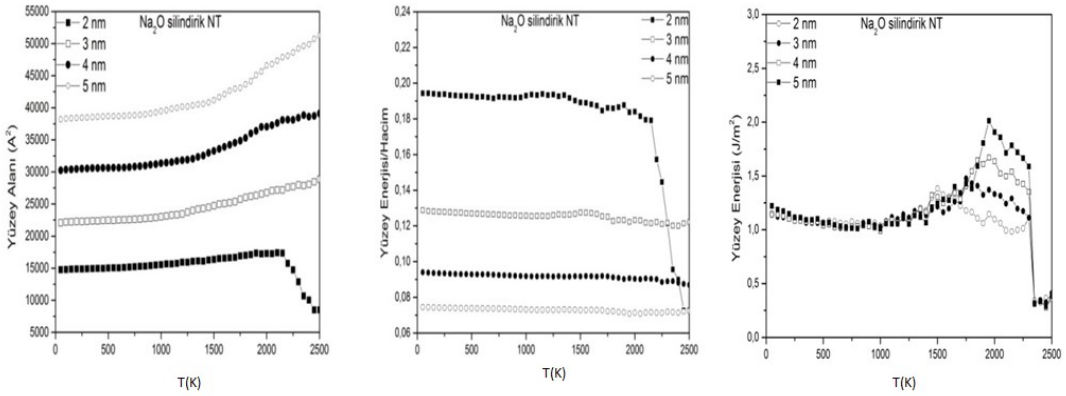
Şekil 3.25'de toplam enerji belli bir değer etrafında salınım yapmaktadır. Bu salınım sistem kararlı duruma geçene kadar sürmektedir.

Şekil 3.26'da farklı çaplardakiNa_2O silindirik Nanotel için sıcaklığa bağlı toplam enerji değişimi verildi. Na_2O silindirik nanotel sırasıyla 2nm, 3nm,4nm ve 5nm çapları için toplam enerji sırasıyla 1400 K, 1650K, 1750 K ve 1800 K'de ani artış göstermekte sistem bu sıcaklıklarda erimeye başlamaktadır. Sistemlerin 1500 K, 1800 K, 1900 K ve 1950 K'de artışını bitirip lineer davranışa geçtğidurum ise sistemin tamamen sıvı olduğu sıcaklıklara karşılık gelmektedir. Eridikten sonra nanoparçacığın toplam enerjisi bulk yapının toplam enerjisinin sınır değerine ulaşmaktadır.



Şekil 3.26 Farklı çaplardaki Na_2O silindirik nanotel için toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 3.27'de Na_2O silindirik Nanotel için sıcaklığa bağlı a) yüzey alanı b) yüzey alanı hacim c) yüzey enerjisi değişimi verildi.Şekil 3.27 a-b)'de Na_2O silindirik nanotel için sırasıyla 2 nm, 3 nm, 4 nm ve 5 nm çapları için sırasıyla 1500 K, 1750 K, 1850 K ve 1900 K'de yüzey alanında hafif artış ve yüzey alanı hacim oranında hafif azalış gözlendi.

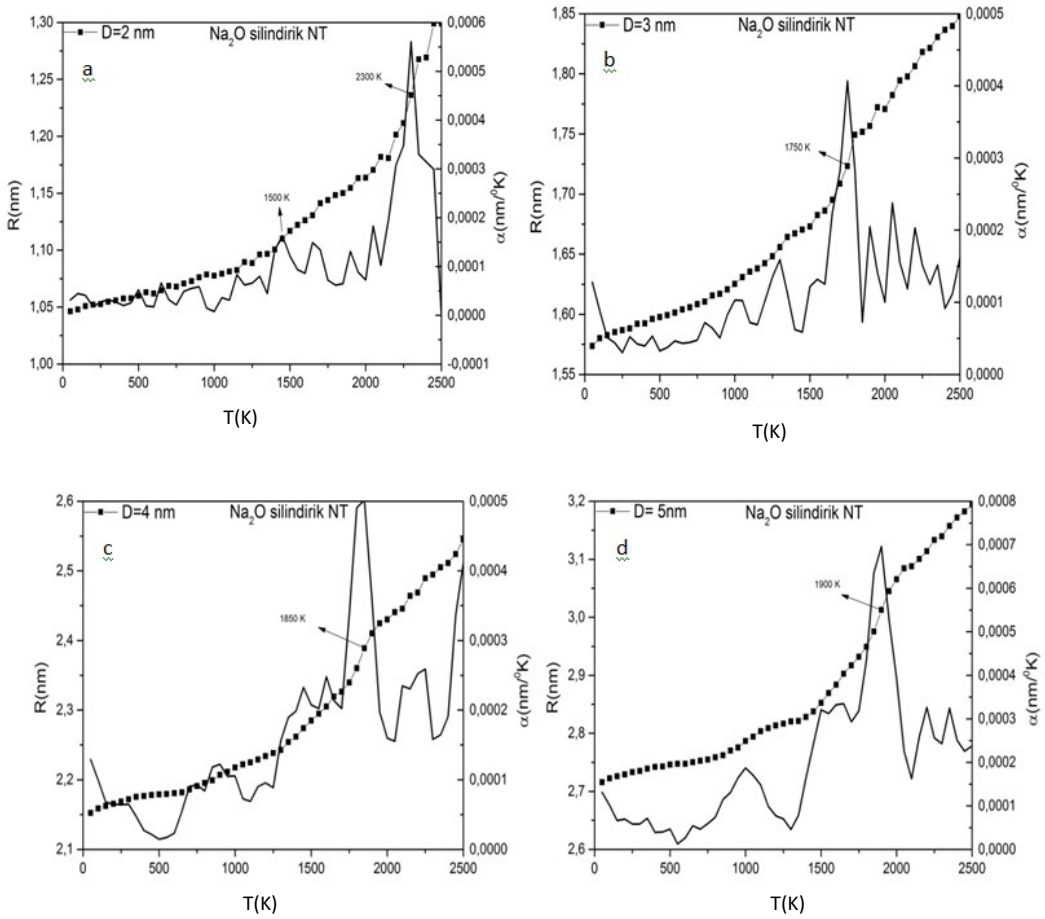


(a) (b) (c)

Şekil 3.27 Na_2O silindirik Nanotel için sıcaklığa bağlı a) yüzey alanı b) yüzey alanı/hacim c) yüzey enerjisi değişimi.

Bu durum erimenin gerçekleştiği sıcaklıktır. 2 nm çaplı Na_2O silindirik Nanotel için yüzey alanı ve yüzey alanı hacim oranı 2150 K'de yüzey alanında ani bir düşüş gözlendi. Na_2O silindirik nanotel şekli bozulmakta ve bulk Na_2O'nin tamamen sıvı olduğu sıcaklığı olan 2350 K'de Na_2O silindirik nanotel şekli küresel nanoparçacığa dönüşmektedir. Şekil 3.27 c)' de sistem tüm ebadlar için bulk Na_2O erime noktası olan olan 2300 K'de yüzey enerjisinde sert bir düşüş gözlendi. Sistemin 1400 K'den sonra dış yüzeyinde mobilite (hareketlilik) artmakta ve sıcaklık arttıkça hareketlilik daha hızlanmaktadır. Bulk'ın sıvı olduğu sıcaklıktan sonra bulk ve silindirik nanotelin toplam enerjileri aynı değere sahip olur, yüzey enerjisi erime sonrası bulk limitine ulaşır. Erime öncesi silindirik nanotelin şeklinin değişmesinden dolayı yüzey enerjide bir salınım gözlendi.

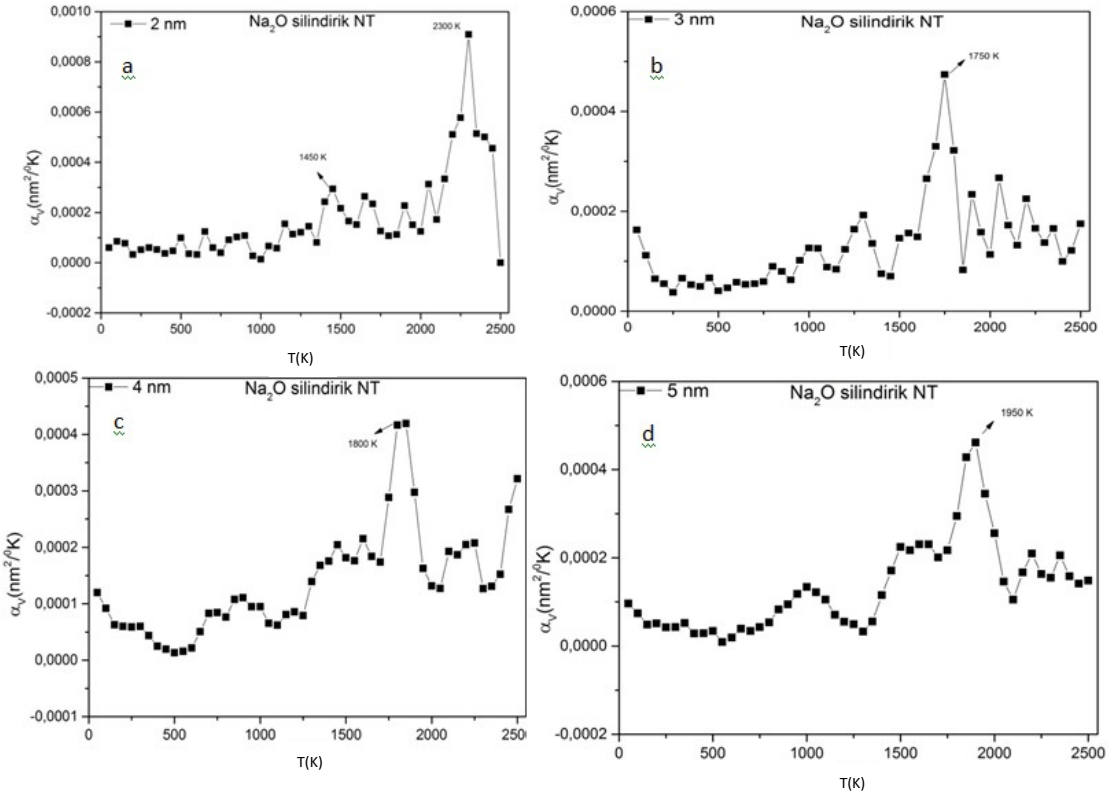
Şekil 3.28'da Na_2O silindirik Nanotel için a) 2 nm b) 3 nm c) 4 nm d) 5 nm sıcaklığa bağlı yarıçap değişimi verildi ve bu değişimi daha iyi gözlemlemek için sıcaklığa bağlı yarıçap değişimin türevi alındı.



Şekil 3.28 Farklı ebatlardaki Na_2O silindirik nanotel için sıcaklığa bağlı yarıçap ve lineer termal genleşme.

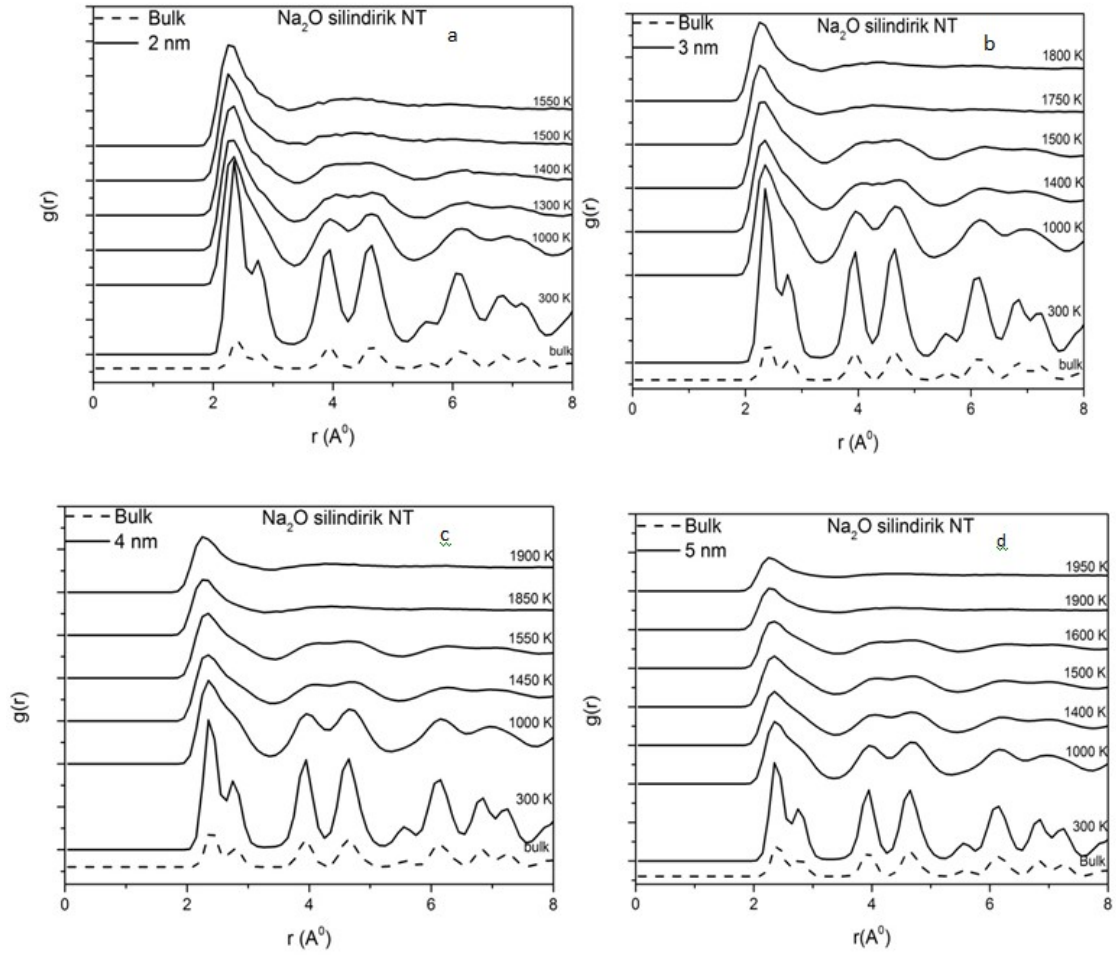
Şekil 3.28'de yarıçap değerinin en tepe pik noktasınakarşılık gelen erimeninin gerçekleştiği nokta olarak ve pikin indiği nokta ise sıvılaştığı sıcaklık olarak alındı. Silindirik Nanotel için sıcaklık arttıkça yarıçap artmakta ve sırasıyla 2nm, 3nm, 4nm ve 5nm için 1500 K, 1750 K, 1850 K ve 1900 K'e karşılık gelmekte ve bu sıcaklıklar tamamen erimenin gerçekleştiği sıcaklığa karşılık gelirken pikin indiği nokta sırasıyla 1500 K ,1800 K, 1900K ve 1950 K sistemin tamamen sıvı olduğu sıcaklığa karşılık gelmektedir.

Şekil 3.29'da farklı çaplardaki Na_2O silindirik nanotel için a) 2nm b) 3nm c) 4nm d) 5nm sıcaklığa bağlı hacimsel genleşme katsayısı verildi. Hacimsel genleşmenin en pik noktası erimenin tamamen gerçekleştiği sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Silindirik nanotel için sıcaklık arttıkça hacimsel genleşme bir azalıp bir artarak salınım yapmakta ve erimenin tamamen gerçekleştiği sıcaklıkta keskin bir artış yapmaktadır. Bu keskin artışın gözlendiği noktalar sırasıyla 2 nm, 3 nm, 4 nm ve 5 nm için 1450-1500 K, 1750 K, 1850 K ve 1900-1950 K'e karşılık gelmekte ve bu sıcaklıklar tamamen erimenin gerçekleştiği sıcaklığa karşılık gelmektedir.



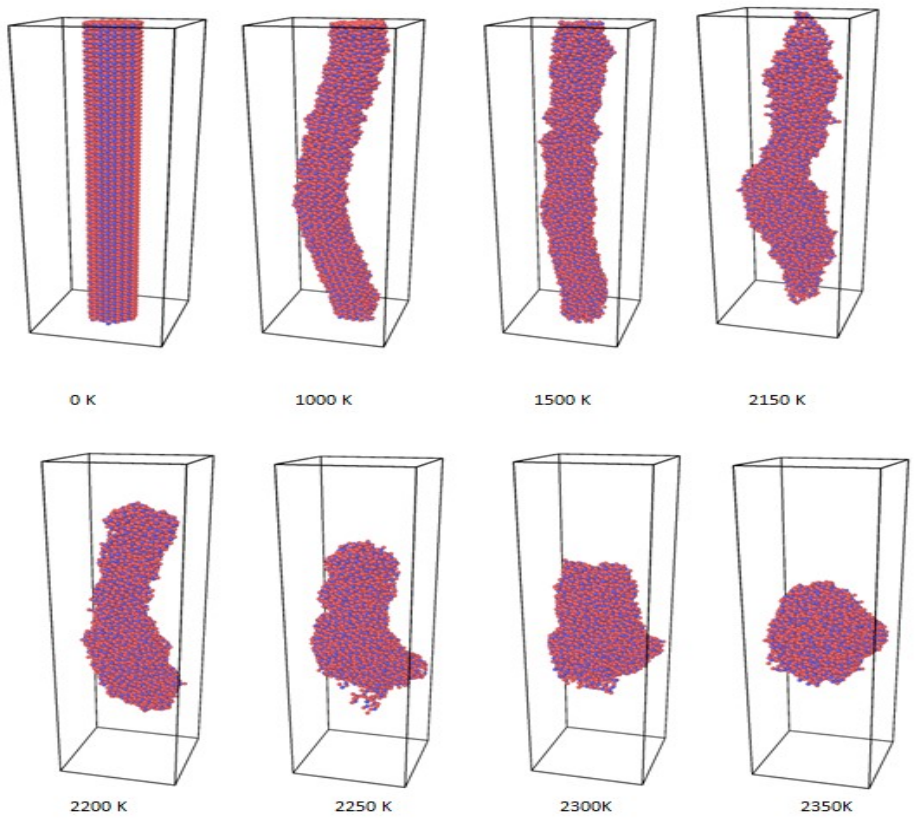
Şekil 3.29 Farklı çaplardaki Na_2O silindirik nanotel için sıcaklığa bağlı hacimsel genleşme.

Şekil 3.30'da farklı çaplardaki Na_2O silindirik Nanotel a) 2 nm b) 3 nm c) 4 nm d) 5 nm için toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi. Tüm sistemler için 300 K'de bulk Na_2O ile Na_2O silindirik Nanotel karşılaştırılmış pik noktaları aynı konuma denk geldiği ve pik yüksekliklerinin farklı olduğu gözlendi. Şekil 3.30'da Na_2O silindirik Nanotel için sıcaklık arttıkça pikler yayvanlaşmakta ve sırasıyla 1500 K, 1800 K, 1900 K, 1950 K'de toplam radyal dağılım fonksiyonunda pikler kaybolmakta 2nm, 3nm, 4nm ve 5nm için bu sıcaklıklar tamamen sistemin sıvı olduğu sıcaklık olarak gözlendi.

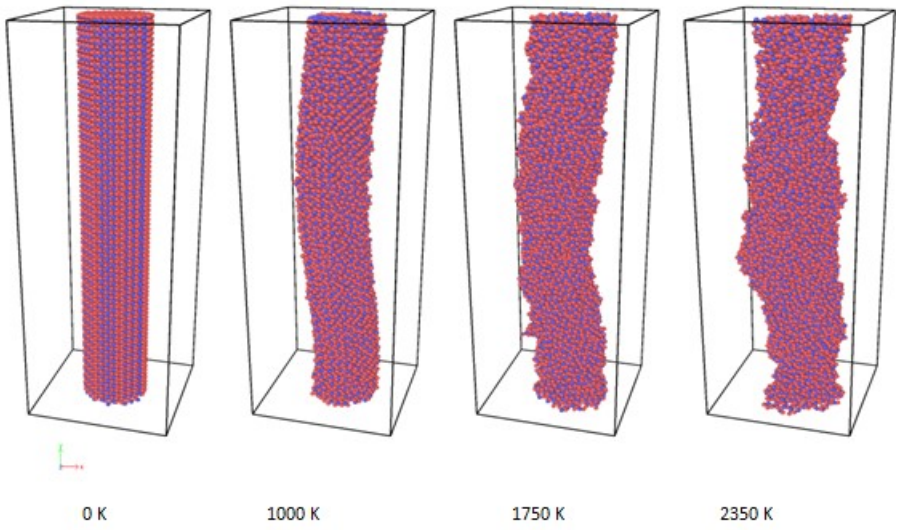


Şekil 3.30 Farklı çaplardaki Na_2O silindirik Nanotel için toplam radyal dağılım fonksiyonu.

Şekil 3.31'de 2 nm çapında 22 nm yüksekliğinde Na_2O silindirik nanotelin simülasyon görüntüleri, Şekil 3.32'de 3 nm çapında 22 nm yüksekliğinde Na_2O silindirik nanotelin simülasyon görüntüleri verildi. Şekil 3.31-32'de Na_2O silindirik nanotel sıcaklık arttıkça yamulmakta ve sırasıyla 2 nm ve 3 nm için 1500 K ve 1750 K'de tamamen düzensiz konuma girmekte bu sıcaklık tamamen sıvı olduğu sıcaklık olarak gözlenmektedir. Şekil 3.31'de 2 nm Na_2O silindirik nanotel için 2150 K'de silindirik nanotel şekli bozulmakta 2350 K'de topak haline geçmektedir. Simülasyon sonuçları için 2 nm kritik bir boyuttur.

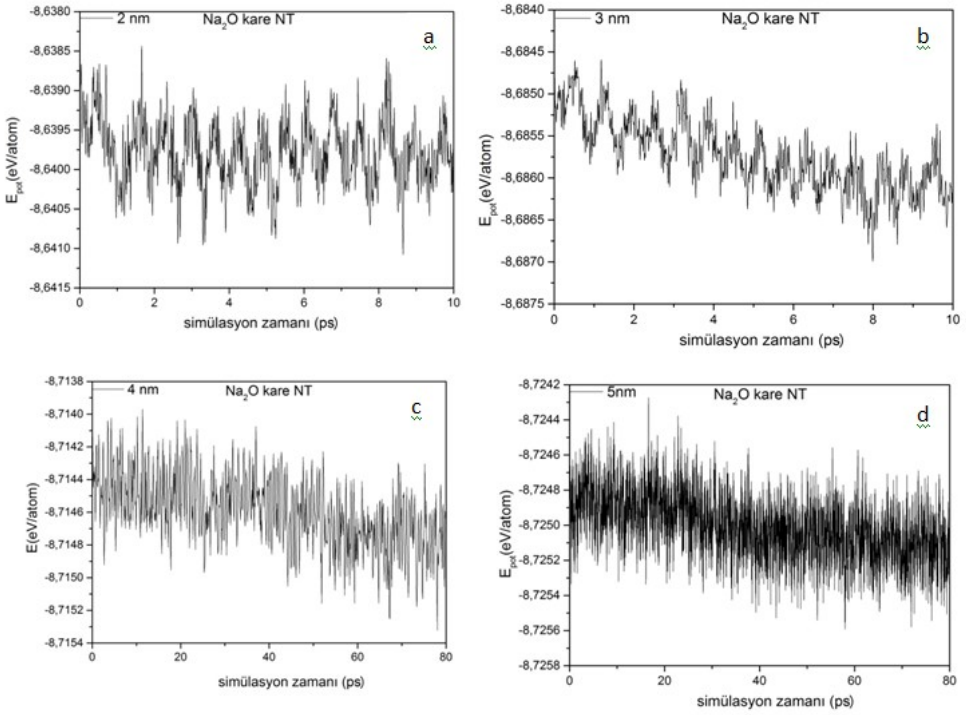


Şekil 3.31 2 nm çapında 22 nm yüksekliğinde Na_2O silindirik nanotelin simülasyon görüntüleri.



Şekil 3.32 3 nm çapındaki Na_2O silindirik nanotelin simülasyon görüntüleri.

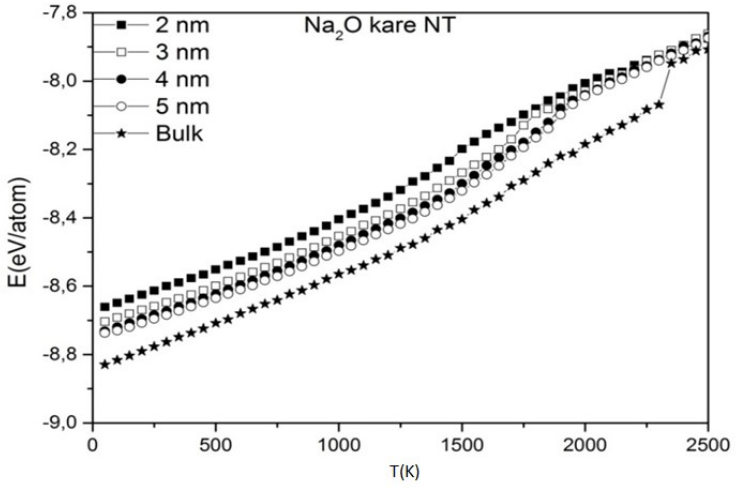
Şekil 3.33'de Kenar uzunlukları farklı Na_2O Kare Nanotel için 300 K'de potansiyel enerjinin simülasyon süresince değişimi verildi.



Şekil 3.33 Farklı ebatlardaki Na_2O Kare Nanotel için 300 K'de potansiyel enerjinin simülasyon süresince değişimi.

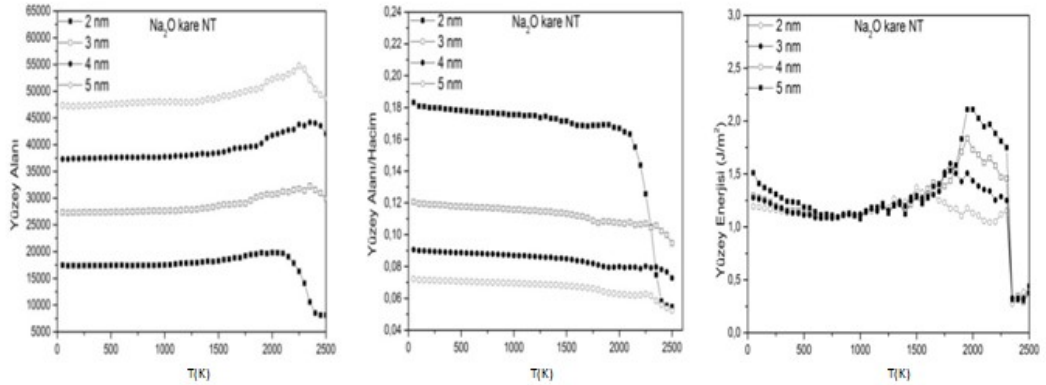
Şekil 3.33'de sistemin potansiyel enerjisi önce düşer Daha sonra belli bir değer etrafında salınım yapmaktadır. 2 nm kenarlı Na_2O kare nanotelin potansiyel enerjisi 1 ps simülasyonzamanına kadar azalmakta sonra 10 ps'ye kadar -8.63975 eV/atom enerji değerinde salınım yapmaktadır. 3 nm Na_2O kare nanotel potansiyel enerji 8 ps simülasyon zamanına kadar azalmakta sonra 10 ps'ye kadar -8.6860 eV/atom enerji değerinde salınım yapmaktadır. 4 nm Na_2O kare nanotel potansiyel enerji 50 ps simülasyon zamanına kadar azalmakta sonra 80 ps'ye kadar -8.7147 eV/atom enerji değerinde salınım yapmaktadır. 5 nm Na_2O kare nanotel potansiyel enerji 40 ps simülasyon zamanına kadar azalmakta sonra 10 ps'ye kadar -8.7251 eV/atom enerji değerinde salınım yapmaktadır. Sonuç olarak Na_2O kare nanotel sistemi için 2 nm ve 3 nm 10 ps, 4 nm ve 5 nm 80 ps 'de dengeye ulaştığı gözlendi.

Şekil 3.34'de farklı ebadlarda Na_2O silindirik Nanotel için toplam enerjininsıcaklığa bağlı değişimi verildi. Na_2O kare Nanotel sırasıyla 2nm, 3nm,4nm ve 5nm için toplam enerji 1450 K, 1700 K, 1850 K ve 1850 K'de artış göstermekte bu noktalar erimenin başladığı noktaya karşılık gelmekte ve toplam enerji 1600 K, 1800 K, 1950 K ve 1950 K' artışını tamamlayıp lineer bir davranışa geçmekte bu noktalar sistemin tamamen sıvı olduğu sıcaklığa karşılık gelmektedir. Eridikten sonra nanoparçacığın toplam enerjisi bulk'ın toplam enerjisi limitine ulaştığı gözlendi.



Şekil 3.34 Farklı ebadlarda Na_2O kare nanotel için toplam enerjininsıcaklığa bağlı değişimi.

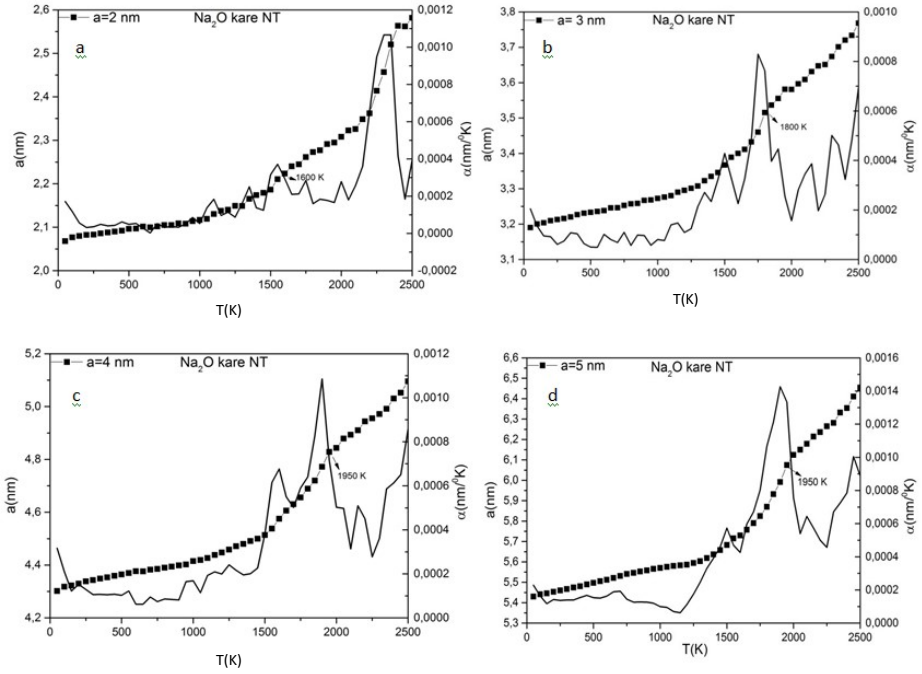
Şekil 3.35'da farklı ebadlarda Na_2O kare nanotel için sıcaklığa bağlı a) yüzey alanı b) yüzey alanı/hacim c) yüzey enerjisi değişimi verildi. Na_2O kare nanotel için sırasıyla bir kenarı 2 nm, 3 nm, 4 nm ve 5 nm için 1550 K, 1750 K, 1900 K ve 1900 K'de yüzey alanında kayda değer bir artış ve yüzey alanı hacim oranında da azalış gözlenmektedir.Kare nanotel için yüzey alanı değişimleri aynı ebaddaki silindrik nanoteller ile karşılaştırıldığında silindrik nanotellerdekilerin aksine yüzey alanı belirli bir değere kadar artıp daha sonra düşmektedir. Bu durum kare nanotelde erimenin kenarlardan başlayıp kenarların erimesinin tamamlanıp silindrik hale geldiği durumda daha kararlı olan duruma geçişi gösterir. 2 nm kenralı Na_2O silindirik Nanotel için yüzey alanı hacim oranında 2100 K'de ani bir düşüş gözlenmektedir.Yüzey alanı/hacim oranı en yüksek olan ebadı en küçük olan 2 nm lik Na_2O kare Nanotel olduğundan bu ebadda ki düşüş daha belirgindir.Şekil 3.35 c)'de Na_2O kare Nanotel için yüzey enerjisininsıcaklığa bağlı değişiminin ebada da bağlı olduğu görülür.Genel olarak tüm kare nanotellerde 1400 K'den sonra dış yüzeyde mobilite (hareketlilik) artmakta ve sıcaklık arttıkça hareketlilik daha hızlanmaktadır. Erime öncesi kare nanotelin şeklinin değişmesinden dolayı yüzey enerjide bir salınım gözlenmektedir.Kare telin tüm ebadları için bulk Na_2O erime noktası olan olan 2300 K'de yüzey enerjisinde sert bir düşüş gözlenmektedir. Bulk'ın sıvı olduğu sıcaklıktan sonra bulk ve kare nanotelin toplam enerjileri aynı değere sahip olur.



(a) (b) (c)

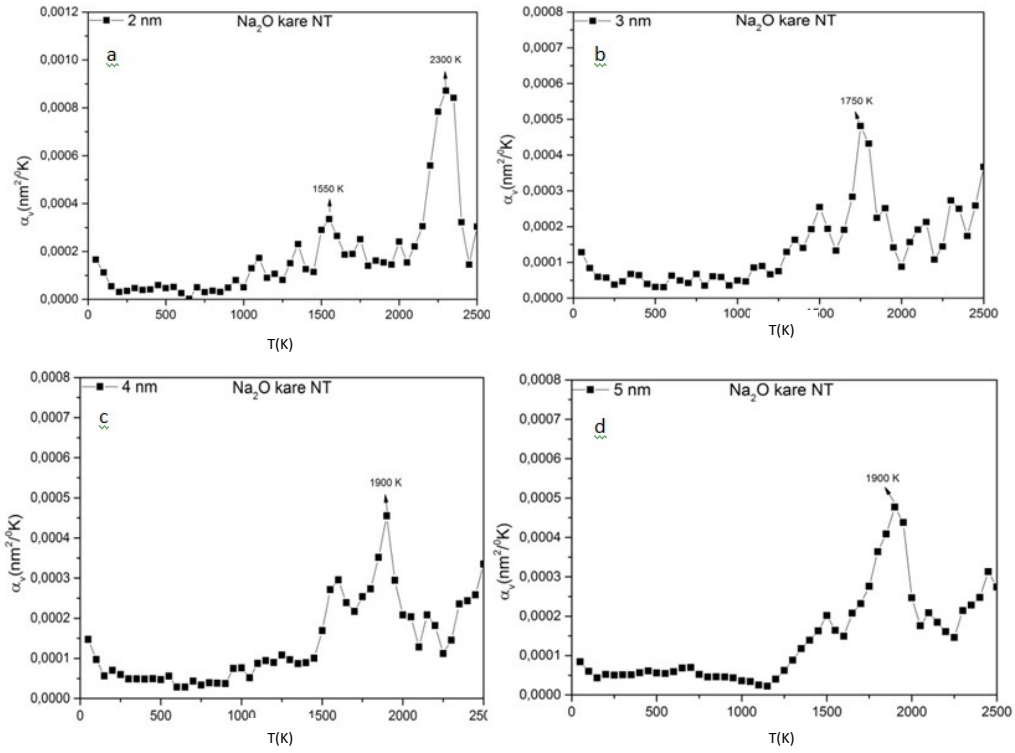
Şekil 3.35 Farklı ebadlardaki Na_2O kare Nanotel için sıcaklığa bağlı a) yüzey alanı b) yüzey alanı/hacim c) yüzey enerjisi değişimi.

Şekil 3.36'da Na_2O kare Nanotel için bir kenarı a) 2 nm b) 3 nm c) 4 nm d) 5 nm olan ebadlarında sıcaklığa bağlı yarıçap değişimi verildi ve sıcaklığa bağlı yarıçap değişimin türevi alınarak lineer termal genleşme katsayısı elde edildi.Burada termal genleşme katsayısında en tepe pik noktasına karşılık gelen erimeninin gerçekleştiği nokta olarak ve pikin indiği nokta ise sıvı olduğu sıcaklık olarak alındı. Lineer termal genleşme katsayısının pik noktası sırasıyla 2 nm, 3 nm, 4 nm ve 5 nm için 1550 K, 1750 K, 1900 K ve 1900 K'e karşılık gelmekte ve bu sıcaklıklar tamamen erimenin gerçekleştiği sıcaklığa karşılık gelirken pikin indiği nokta sırasıyla 1600 K ,1800 K, 1950K ve 1950 K sistemin tamamen sıvı olduğu sıcaklığa karşılık gelmektedir.



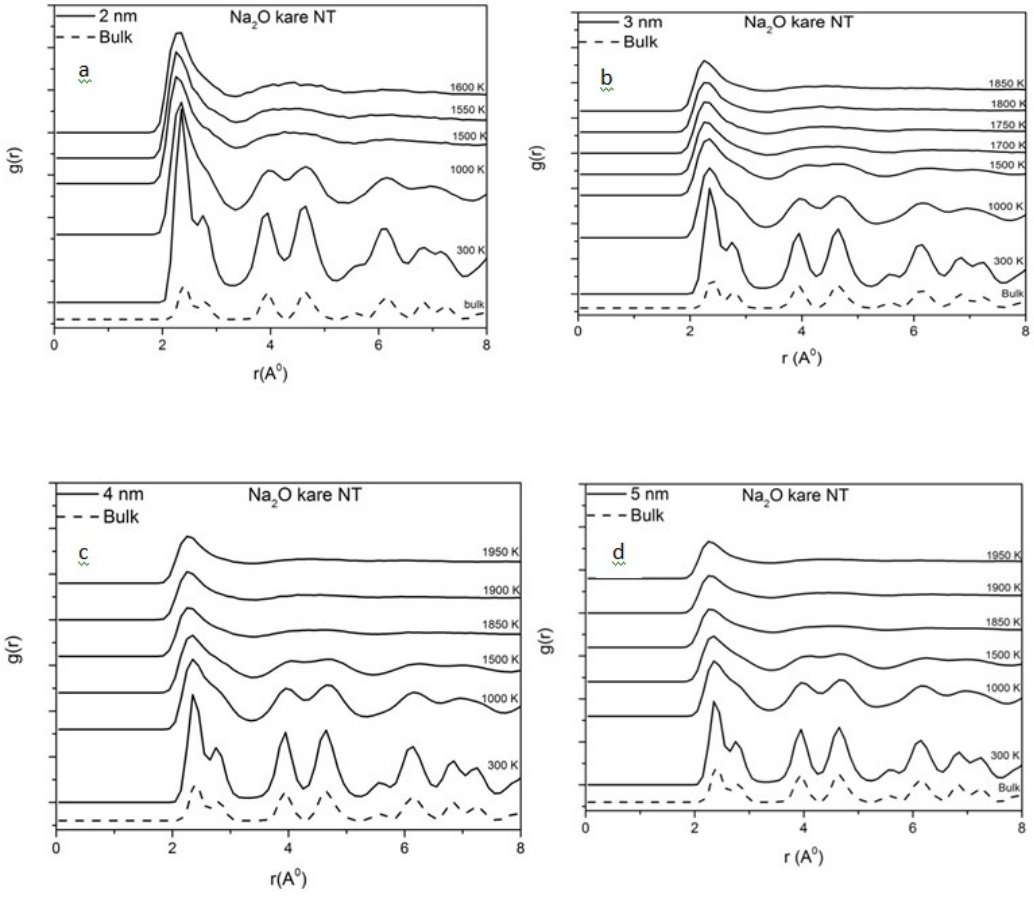
Şekil 3.36 Farklı ebadlardaki Na_2O kare Nanotel için kenar uzunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi ve lineer termal genleşme .

Şekil 3.37'de farklı ebatlardaki Na_2O kare nanotel için bir kenarı a) 2 nm b) 3 nm c) 4 nm d) 5 nm sıcaklığa bağlı hacimsel genleşme verildi. Hacimsel genleşmenin en pik noktası erimenin tamamen gerçekleştiği sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Kare Nanotel için sıcaklık arttıkça hacimsel genleşme bir azalıp bir artarak salınım yapmakta ve erimenin tamamen gerçekleştiği sıcaklıkta keskin bir artış yapmaktadır. Bu keskin artışın gözlendiği noktalar sırasıyla 2 nm, 3 nm, 4 nm ve 5 nm için 1550 K, 1750 K, 1900 K ve 1900 K'e karşılık gelmekte ve bu sıcaklıklar tamamen erimenin gerçekleştiği sıcaklığa karşılık gelmektedir. Şekil 3.43 a)'da 2 nm Na_2O kare Nanotel için iki kısım söz konusudur. Birinci keskin artış erimeye ikinci daha sert keskin artış ise bu sistemin şeklinin değişiminden kaynaklanan durumdur. 2 nm Na_2O kare nanotel topak şekline dönüştüğü gözlendi.



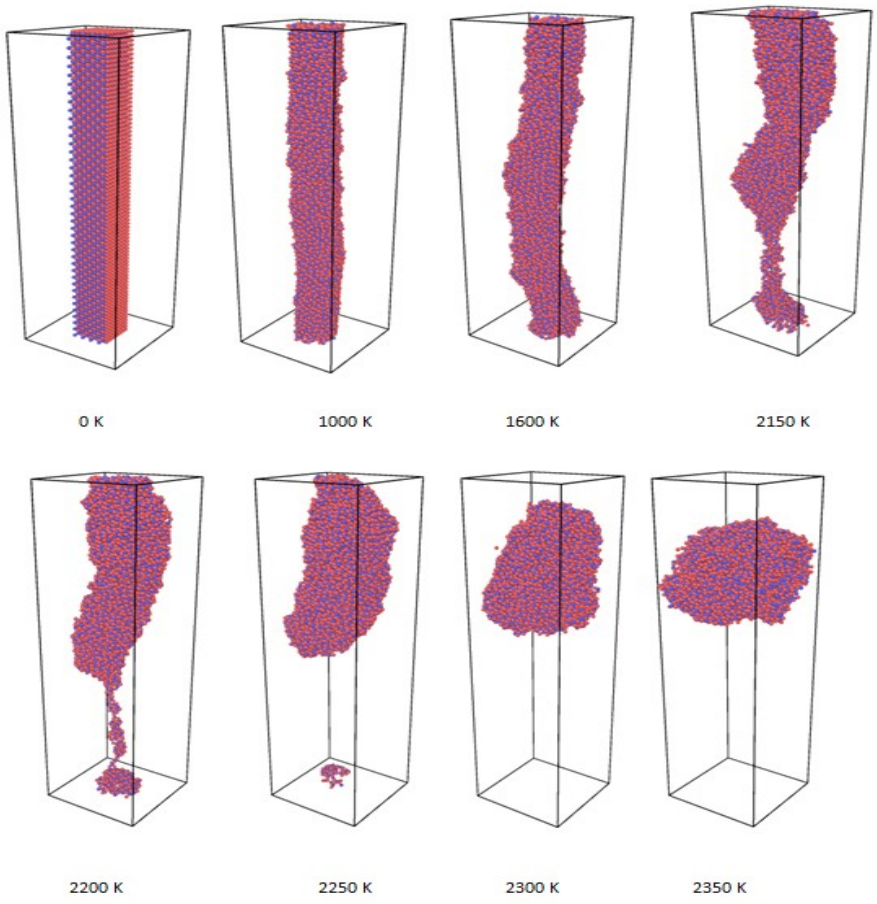
Şekil 3.37 Farklı ebatlardaki Na_2O kare Nanotel için sıcaklığa bağlı hacimsel genleşme.

Şekil 3.38'de farklı ebatlardaki Na_2O kare nanotel için toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi. Tüm sistemler için 300 K'de bulk Na_2O ile Na_2O kare Nanotel karşılaştırılmış pik noktaları aynı konuma denk geldiği fakat pik yüksekliklerinin farklı olduğu gözlenmiştir. Na_2O kare Nanotel için sıcaklık arttıkça pikler yayvanlaştığı ve sırasıyla 1600 K, 1800 K, 1950 K, 1950 K'de toplam radyal dağılım fonksiyonunda piklerin kaybolduğu gözlendi. Bu sıcaklıklar aynı ebaddaki silindrik nanotellere göre düşük ebadlarda sıcaklık olarak daha yüksektir. Ebad büyüdükçe kare ve silindirik nanoteller aynı sıcaklıklarda erimektedir.

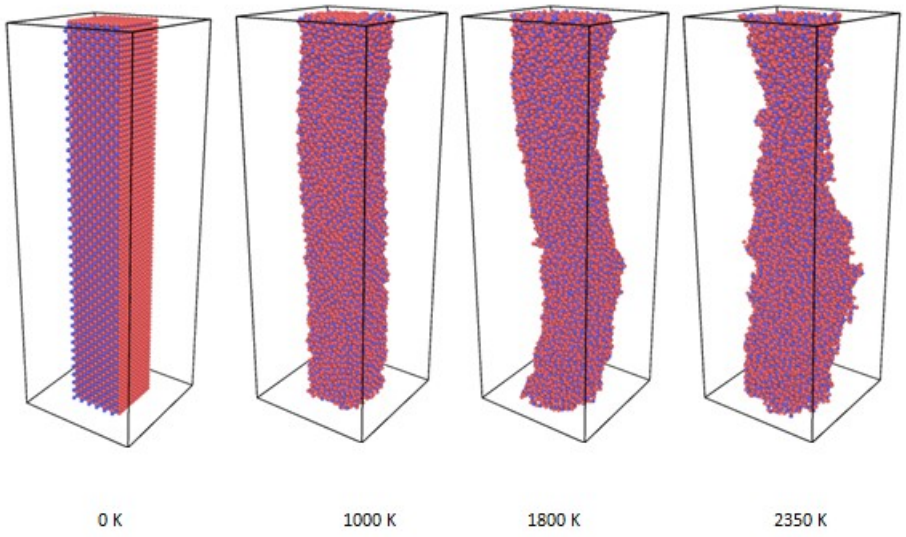


Şekil 3.38 Farklı ebatlardaki Na_2O kare nanotel için toplam radyal dağılım fonksiyonu.

Şekil 3.39-3.40'da Na_2O kare nanotel sıcaklık arttıkça yamulmakta ve sırasıyla 2nm ve 3nm için 1600 K ve 1800 K'de tamamen düzensiz konuma girmekte bu sıcaklık tamamen sıvı olduğu sıcaklık olarak gözlenmektedir. Şekil 3.39'da 2 nm Na_2O silindirik nanotel için 2150 K'de silindirik nanotel şekli bozulmakta 2350 K'de topak haline dönüştüğü gözlendi. Nanoölçekte simülasyon sonuçları için 2 nm kritik bir boyuttur.



Şekil 3.39 2 nm çapında 22 nm yüksekliğinde Na_2O kare nanotelin simülasyon görüntüleri.



Şekil 3.40 3 nm çapında 22 nm yüksekliğinde Na_2O kare nanotelin simülasyon görüntüleri

Na_2O silindirik ve kare nanotel çalışmamızdan elde ettiğimiz çıkarımda 3 kısım vardır. Erimenin başladığı, erimenin gerçekleştiği ve sistemin tamamen sıvı olduğu sıcaklıktır. Birinci kısım; toplam enerji-sıcaklık grafiğinde toplam enerjinin lineer davranışı bırakıp hafif bir artış yaptığı nokta erimenin başladığı sıcaklık, ikinci kısım; sıcaklığa bağlı yarıçap değişimi, hacimsel ve alansal genleşme pik noktası erimenin tamamen gerçekleştiği sıcaklık, üçüncü kısım; toplam enerjinin artıştan sonra lineer davranışa geçtiği nokta, sıcaklığa bağlı yarıçap değişimigrafiğinde pik'in indiği nokta ve radyal dağılım fonksiyonunda piklerin tamamen kaybolduğu nokta sistemin tamamen sıvı olduğu sıcaklık olarak tanımlandı. Tablo 3.8'de Na_2O silindirik ve kare nanotel için boyuta bağlı erime sıcaklıkları verildi.

Tablo 3.8 Na_2O silindirik ve kare nanotel için boyuta bağlı erime sıcaklıkları.

	Silindirik Nanotel				Kare nanotel			
Boyut (nm)	2	3	4	5	2	3	4	5
Erimenin başladığı sıcaklık (K)	1400	1650	1750	1800	1450	1700	1850	1850
Erimenin gerçekleştiği sıcaklık (K)	1500	1750	1850	1900	1550	1750	1900	1900
Sıvı olduğu sıcaklık (K)	1500	1800	1900	1950	1600	1800	1950	1950

Tablo 3.8'den görüldüğü gibi silindirik nanotelde yüzey erimesi kare nanotele göre daha düşük sıcaklıklarda başlamakta ve erime daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu durum nanotellerde şekil etkisini gösteren deneysel sonuçlarlada uyumlu beklenen bir sonuçtur.

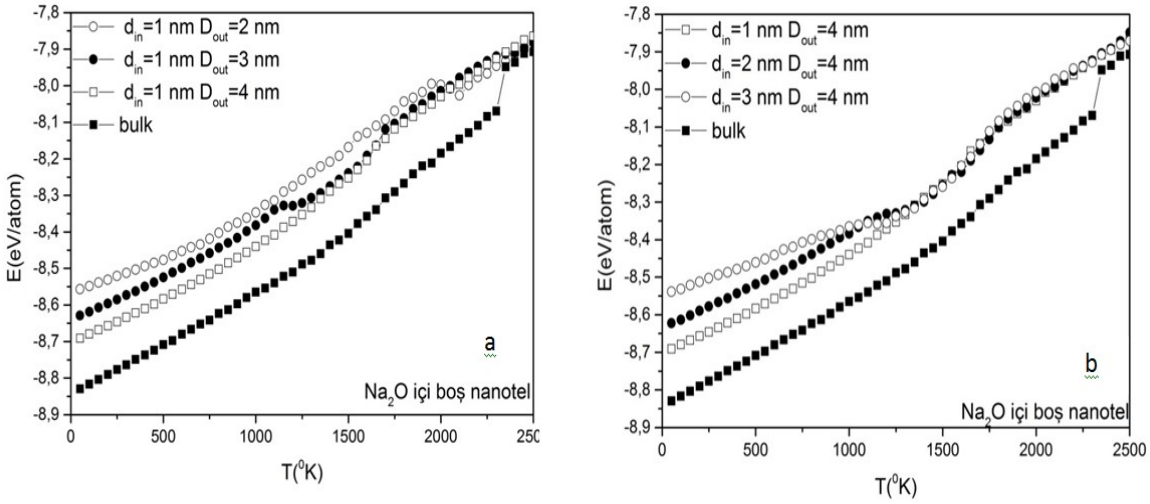
Na_2O İçi Boş Silindirik Nanotel

Anti-CaF_2 yapısına ait birim hücresinde 12 atom bulunan Na_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 40x40x40 şeklinde çoğaltılmış küresel farklı yarıçaplarda kesilip Na_2O nanoparçacıkları oluşturuldu. Nanoparçacık sistem için sabit atom sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (NVT) periyodik sınır şartları kullanıldı. Sistem ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 10000 adım 0.001 zaman adımıyla ısıtıldı. (γ=5 K/ps). Na_2O içi boş nanotel için Tablo 3.9'da iç çap $d_{iç}$, dış çap $D_{dış}$ karşılık gelen atom sayılarıverildi.

Tablo 3.9 Na_2O içi boş nanotel için ebad ve atom sayıları.

$d_{iç}$ (nm)	$D_{dış}$ (nm)	Atom sayısı
1	2	3600
1	3	9960
1	4	18120
2	4	14520
3	4	8160

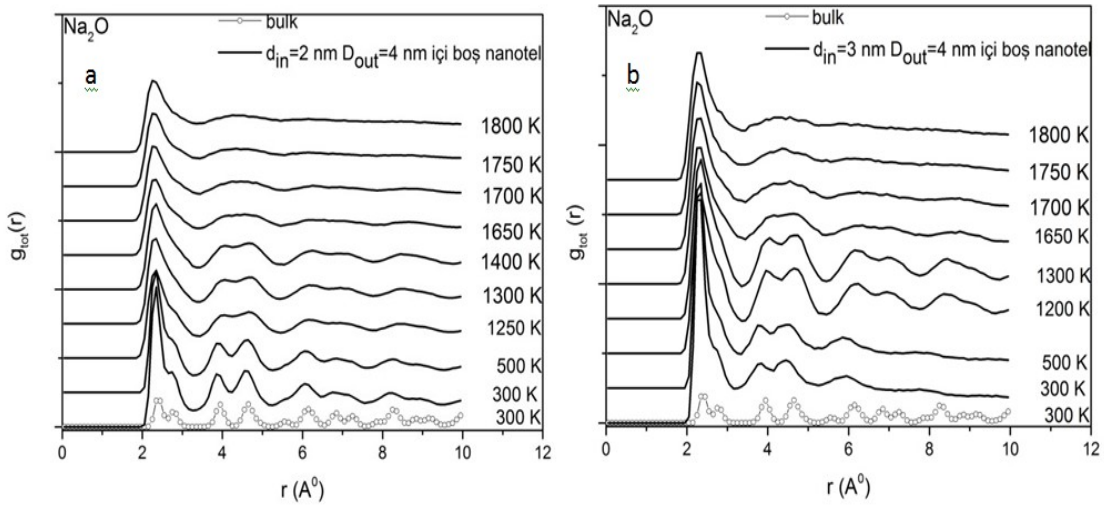
Şekil 3.41 a)'da aynı dış çap farklı iç çapa sabit b)'de aynı iç çap farklı dış çapa sahip Na_2O içi boş nanotel için boyuta bağlı enerji sıcaklık değişimi verildi. $d_{iç}$=1 nm, $D_{dış}$=2 nm için 950 K'de enerji eğrisinde eğim değişikliği, 1500 K'de enerjide artış, $d_{iç}$=1 nm, $D_{dış}$=3 nm için 1250 K'de enerjide düşüş ve 1650 K'de enerjide artış, $d_{iç}$=1 nm, $D_{dış}$=4 nm için 1000 K'de enerjide düşüş, 1600 K'de enerjide artış, $d_{iç}$=2 nm, $D_{dış}$=4 nm için 1250 K'de enerjide düşüş 1800 K'de enerjide artış, $d_{iç}$=3 nm, $D_{dış}$=4 nm için 1200 K'de enerjide düşüş 1800 K'de enerjide artış gözlendi. Enerjideki düşüş içiboş nanotelin içinin dolu hale geldiği iç erimeye, sonrasında enerjidekianormal artış içi dolu olan telin tümünün erime noktasına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.41 Na_2O içi boş nanotel için a) iç çapı sabit b) dış çapı sabit ebada bağlı enerji sıcaklık değişimi.

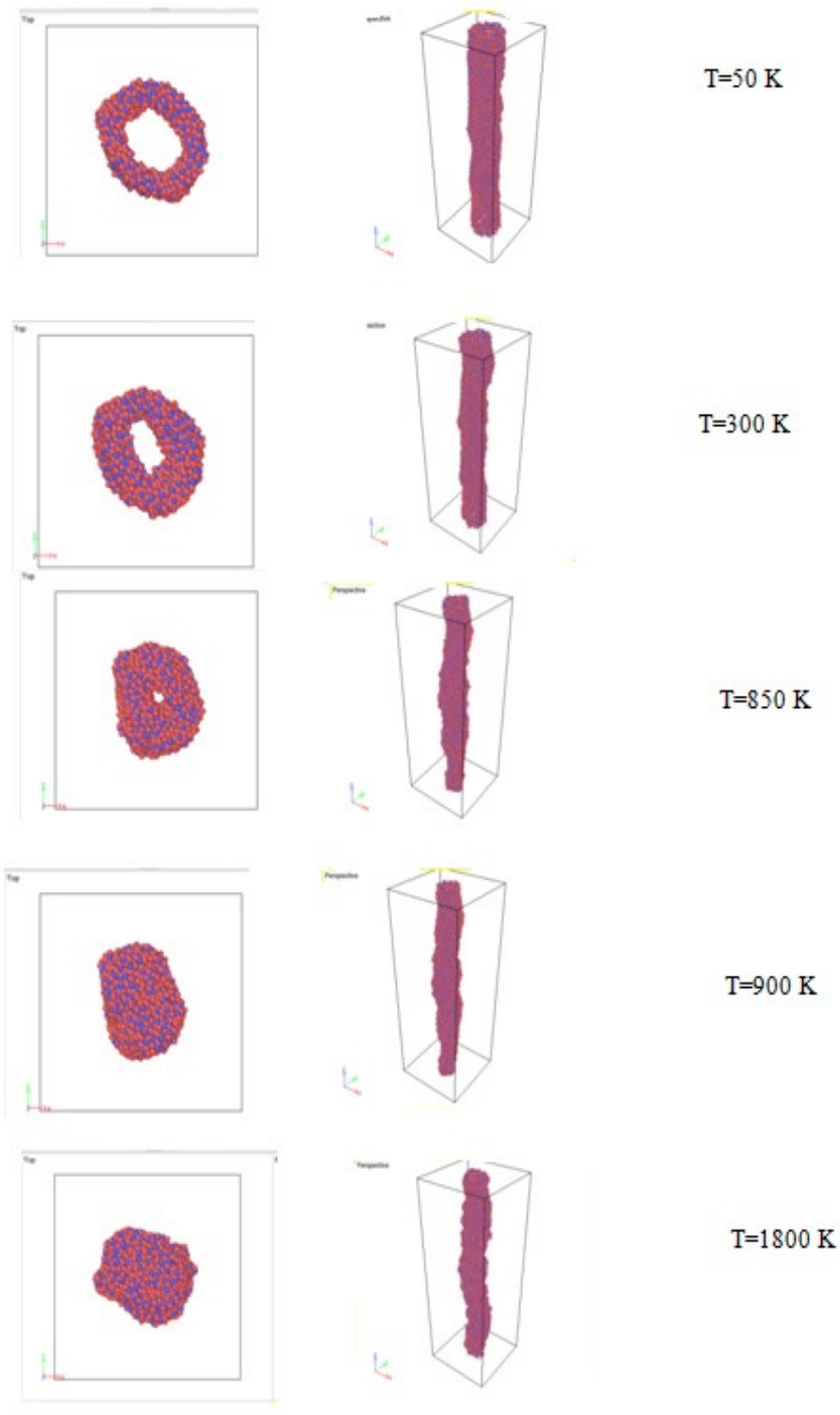
Sonuç olarak aynı iç çap farklı dış çapa sahip sistem için ebad arttıkça erime noktası artar. Aynı iç çap farklı dış çapa sahip sistem için ebad arttıkça erime noktası artar ama dış çap ile iç çap değeri birbirine çok yakın olduğundan erime noktasının değişmediği gözlendi.

Şekil 3.42'deNa_2O içi boş nanotel sistemi a) $d_{iç}$=2 nm, $D_{dış}$=4 nm b) $d_{iç}$=3 nm $D_{dış}$=4 nm için toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi. 300 K'de bulk ve içi boş nanoparçacık aynı pik konumlarına sahip iken sırasıyla $d_{iç}$=2 nm, $D_{dış}$=4 nm ve $d_{iç}$=3 nm $D_{dış}$=4 nm için 1250 K ve 1200 K'de pik yükseklikleri artmakta katı-katı faz değişimi gerçekleşmekte ve her iki sistem için 1800 K'de erimenin gerçekleştiği gözlendi.



Şekil 3.42 Na_2O içi boş nanotel sistemi a) $d_{iç}$=2 nm, $D_{dış}$=4 nm b) $d_{iç}$=3 nm $D_{dış}$=4 nm için toplam radyal dağılım fonksiyonu.

Şekil 3.43'deiç çapı 3nm dış çapı 4nm olan içi boş Na_2O nanotel'in MD simülasyon görüntüleri verildi. Sistemin 900 K'de içindeki boşluğun kaybolduğu gözlendi.



Şekil 3.43 İç çapı 3nm dış çapı 4nm olan içi boş Na_2O nanotel'in MD simülasyon görüntüleri.

3.1.2 K_2OSistemi

Bu bölümde K_2O malzemesi için bulk ve nano sistemi çalışıldı.Bu bölümde yapılan çalışmalar [**160**] yayın ve [**161**] poster bildiri yapıldı

3.1.2.a Bulk K_2O Sistemi

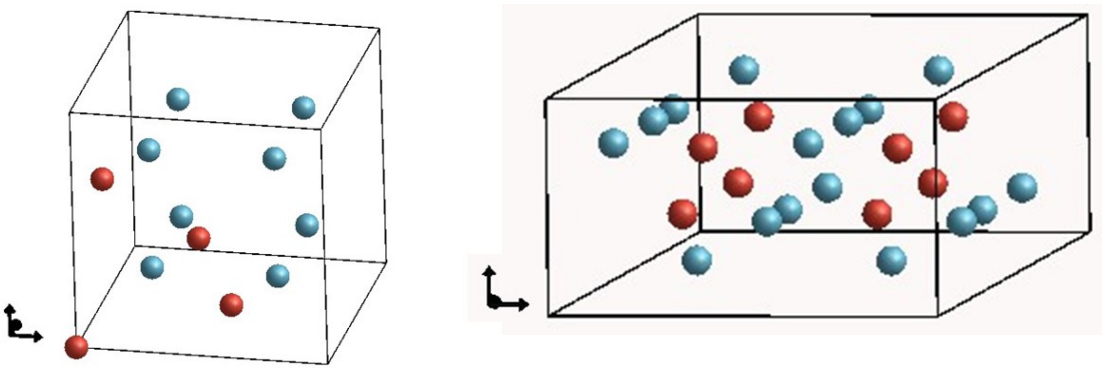
Bu çalışmada K_2O sistemi için MD simülasyonunda atomlararası etkileşmeler için kısa mesafeli Buckingham ve uzun mesafeli coloumb tipi etkileşme içeren iki cisimli Born-Mayer tipi potansiyeli kullanıldı. Anti-CaF_2 yapı K_2O için Buckingham tipi potansiyel parametreleri Tablo 3.13'de verildi. K ve O'in yükü sırasıyla +1, -2 alınmıştır. Potansiyel parametreleri kaynak **[**146**]**'den alındı.

Tablo 3.9 Anti-CaF_2 yapısındaki K_2O için Buckingham tipi potansiyel parametreleri.

Buckingham	A_{ij} (eV)	ρ (A^0)	C_{ij} (eVA^{06})
K-K	2189.190	0.1916	0.0
K-O	958.210	0.3606	0.0
O-O	9547.960	0.2192	32.0

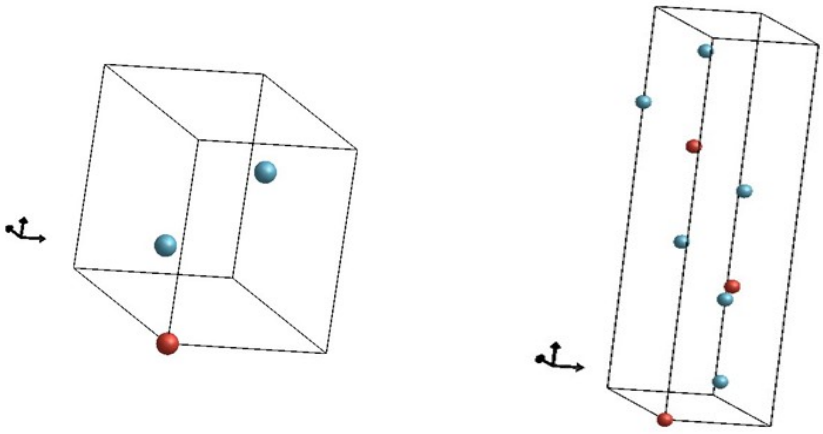
K_2O sistemi için literatürde ısıtıldıkça faz değişimi yapıldığından bahsedildiği için sistem 4 farklı yapı olan anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$,anti-$CdCl_2$ve anti-CdI_2'deyapıda kuruldu [**31**]. Birinci yapı, anti-CaF_2 olup Fm-3m (225) uzay grubunda birim hücresinde 12 atom bulunan (K:8, O:4) fcc kübik yapıdır (a=b=c=6.436 A^0, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$). İkinci yapı, anti-$PbCl_2$ olup Pnam (62) uzay grubunda birim hücresinde 24 atom bulunan (K:16, O:8) orthorhombik yapıdır ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^o$) örgü sabitleri a=7.619, b=9.044, c=4.533'dir. Üçüncü yapı anti-CdI_2 olup P-3m1 (164) uzay grubunda birim hücresinde 3 atom bulunan (K:2,O:1) hexagonal yapıdır (a=b≠c, α=β=90 γ=120). Örgü sabitleria=b=4.24 ve c=6.84'dir. Dördüncü yapı anti-$CdCl_2$ olup R-3m(166) uzay grubunda birim hücresinde 9 atom bulunan (K:6, O:3) hexagonal yapıdır (a=b≠c, α=β=90 γ=120). Örgü sabitleri a=b=3.85 ve c=17.46'dır. Şekil 3.51-52'de sırasıyla anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$,anti-$CdCl_2$ve anti-CdI_2 yapı K_2O birim hücre

gösterimi verildi. Şekil 3.51-52'da mavi renkli atomlar potasyum (K) atomunu, kırmızı renkli atomlar oksijen (O) atomunu temsil edilmektedir.



(a) (b)

Şekil 3.44 a) Anti-CaF_2 b) Anti-$PbCl_2$ yapıdaki K_2O için birim hücre gösterimi



(a) (b)

Şekil 3.45 a) Anti-CdI_2 b) anti-$CdCl_2$ yapıdaki K_2O için birim hücre gösterimi.

Fm-3m (kübik) uzay grubunda anti-CaF_2 yapısına ait birim hücresinde 12 atom bulunan K_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 8x8x8 şeklinde çoğaltılıp 6144 atomdan oluşan hacimsel yapı elde edildi. Pnam (orthorhombik) uzay grubunda bulunan anti-$PbCl_2$ yapısına ait birim hücresinde 24 atom bulunan K_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 6x6x7 şeklinde çoğaltılıp 6048 atomdan oluşan hacimsel yapı elde edildi. P-3m1 (hexagonal) uzay grubunda bulunan anti-CdI_2 yapısına ait birim hücresinde 3 atom (K:2, O:1) bulunan K_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 13x13x13 şeklinde

çoğaltılıp 6591 atomdan oluşan hacimsel yapı elde edildi. R-3m (hexagonal) uzay grubunda bulunan anti-$CdCl_2$ yapısına ait birim hücresinde 9 atom (K:6, O:3) bulunan K_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 9x9x9 şeklinde çoğaltılıp 6591 atomdan oluşan hacimsel yapı elde edildi. Tüm sistemler ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 100000 adım 0.001 zaman adımıyla ısıtıldı (γ=0.5 K/ps). Bulk sistem için sabit atom sayısı, sabit basınç ve sabit sıcaklık (NPT) periyodik sınır şartları kullanıldı.

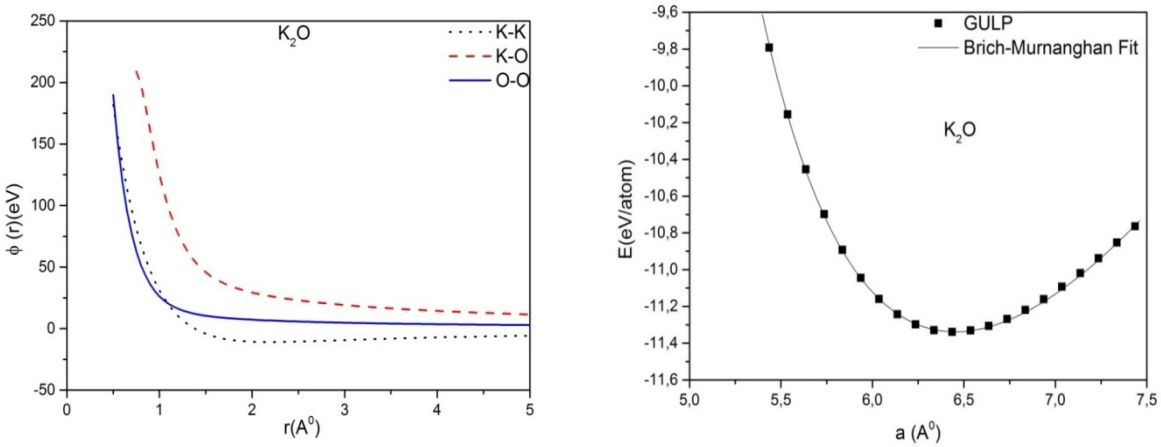
Bulk K_2O sisteminin kararlı olduğu anti-CaF_2 yapıda 0 K ve 0 GPa'da GULP yapı optimizasyonu yapılıp sonuçları Tablo 3.10'de verilip literatürle karşılaştırıldı. Yapı optimizasyon sonuçları literatürle uyumludur.

Tablo 3.10 Anti-CaF_2 yapısındaki K_2O için yapı optimizasyon sonuçları.

	GULP	LAMMPS	Deneysel	Literatür
a(A^0)	6.437	6.436	6.436[a]	
E(kJ/mol)	2187.978	2188.371	2232.1[b]	
ρ(g/cm^3)	2.345		2.32[c]	
Bulk modülü(GPa)	40.119			40.74[d], 38.92[d]
$C_{11}=C_{22}=C_{33}$(GPa)	73.407			89.0[e]
$C_{12}=C_{13}=C_{23}$(GPa)	23.475			20.2[e]
$C_{44}=C_{55}=C_{66}$(GPa)	22.345			13.1[e]

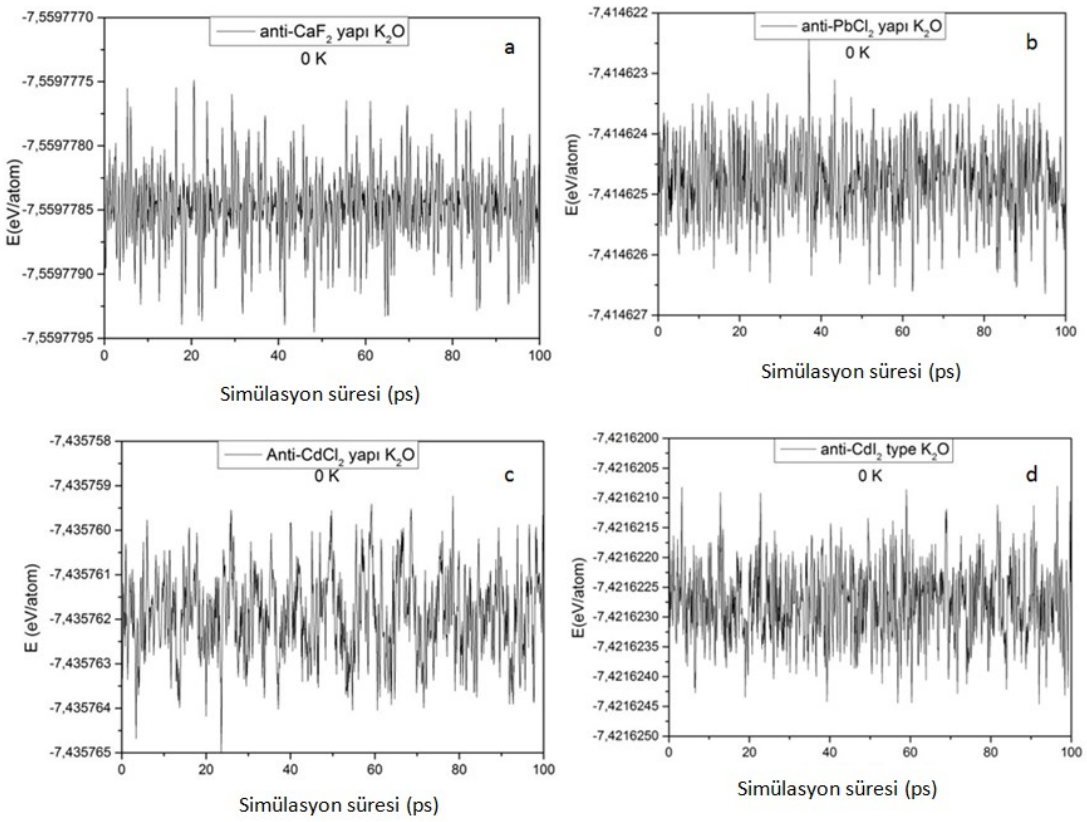
[a] [28], [b] [153], [c] [162], [d] [31], [e] [163]

Anti-CaF_2 yapıda K_2O için Şekil 3.46 a)'da Born-Mayer tipi potansiyelin atomlararası uzaklığa bağlı değişimi b)'de enerjinin örgü sabitine bağlı değişimi verildi.Brich-Murnaghan fiti sonucu örgü sabiti 6.436 A^0 bulundu. Bu değer deneysel örgü sabiti ile uyumludur.



Şekil 3.46 Anti-CaF_2 yapıda K_2O için a) Born-Mayer tipi potansiyel b) enerjinin örgü sabitine bağlı değişimi.

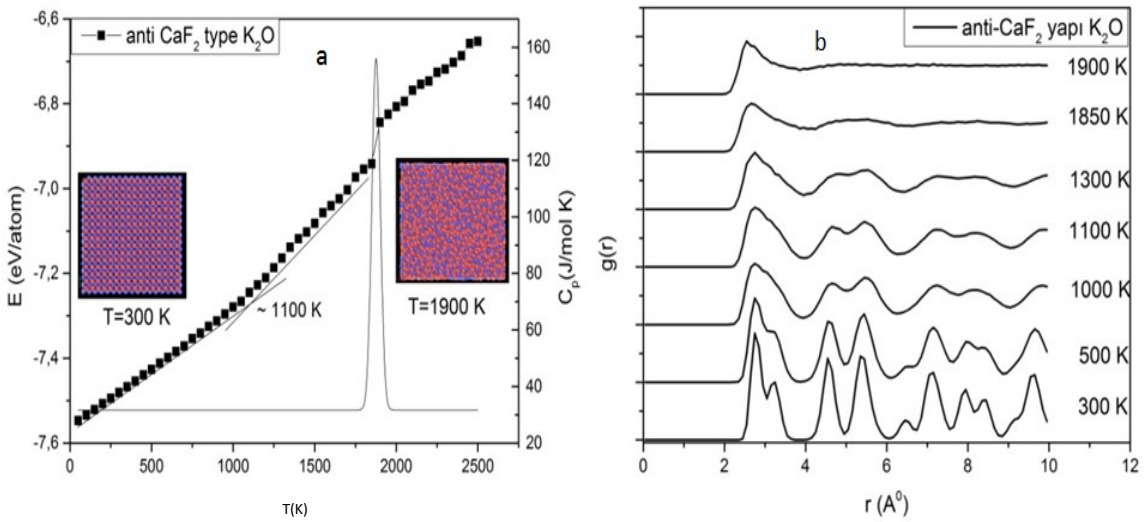
Şekil 3.47'de 0 K'de a) anti-CaF_2 b) anti-$PbCl_2$ c) anti-$CdCl_2$ d) anti-CdI_2 yapı K_2O için simülasyon süresince toplam enerjinin değişimi verilmiştir.Şekil 3.47'de toplam enerji belli bir değer etrafında salınım yapmaktadır. Bu salınım sistem kararlı duruma geçene kadar sürmektedir. Şekil 3.47 a–d)'de toplam enerji sırasıyla -7.5597785 eV/atom, -7.41462464 eV/atom, -7.43576186 eV/atom, -7.42162275 eV/atom değer etrafında salınım yapar ve tüm simülasyon zamanı boyunca toplam enerji maksimum 0.000002eV/atom, 0.000004 eV/atom, 0.000005 eV/atom, 0.000003 eV/atom kadar değişir. Sonuç olarak tüm sistemler 100 ps'de dengeye ulaşmaktadır.



Şekil 3.47 a) anti-CaF_2 b) anti-$PbCl_2$ c) anti-$CdCl_2$ d) anti-CdI_2 yapı K_2O için 0 K'de simülasyon süresince toplam enerjinin değişimi.

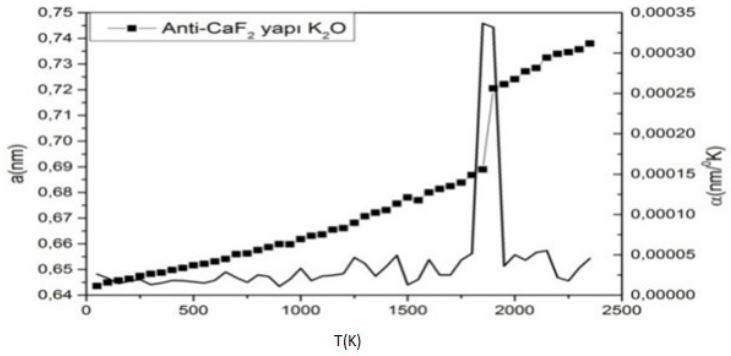
MD simülasyonların da bulk sistemlerin erime noktalarını belirlemede en iyi yollardan birisi termal özelliklerden toplam enerjinin sıcaklıkla değişimini incelendi. Enerji eğrisindeki davranışa bakarak sistemin katı fazdan sıvı faza geçtiği sıcaklık hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Bu amaçla Şekil 3.48 a)'da sistemin kararlı olduğu anti-CaF_2 yapısındaki K_2O için toplam enerjinin ve C_p ısı sığasının sıcaklıkla değişimi verildi. Enerjinin sıcaklıkla lineer olarak arttığı gözlendi. Enerjideki bu lineer artış sıcaklıkla artan kinetik enerjinin sonucudur. Bu lineer artış sırasında 1100 K'de eğri eğim değiştirmektedir. Bunun anlamı sistem yaklaşık olarak 1100 K'de kararlı olduğu yapı bozularak katı-katı faz değişimi geçirmektedir. Erime noktasında sistem var olan iyonik bağlarını yitirdiğinden sıvı durumuna geçmekte ve bu durum enerji eğrisinde ani artış ile belli olmaktadır. Enerji artışının gözlendiği sıcaklık değeri erime sıcaklığına karşılık gelmektedir. Ayrıca erime noktasında ısı sığasında anormal bir artış gözlenmektedir. Isıtılan sistemin enerji sıcaklık eğrisinden 1800 K'e kadar lineer artarken 1800 K ile 1850 K arasında büyük bir kırılma gözlenmektedir. Kırılmanın başladığı nokta erime noktası olarak adlandırılır ve 1900 K tamamen sıvı olduğu

sıcaklıktır. Bulk sistemler için atomlararası etkileşme potansiyelinin test edilebilirliğinin bir ölçüsü de sıvı fazdaki sistemin radyal dağılım fonksiyonudur. Şekil 3.48 b)'de anti-CaF_2 yapısındaki K_2O için toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi. Şekil 3.48 b)'de 300 K'deki toplam radyal dağılım fonksiyonu katı davranışı sergilemektedir. Sıcaklık arttıkça TRDF'nın pikleri genişler. 1850 K 'de erime noktasında ikinci pik belli belirsizdir ve 1900 K'de tamamen kaybolmaktadır.



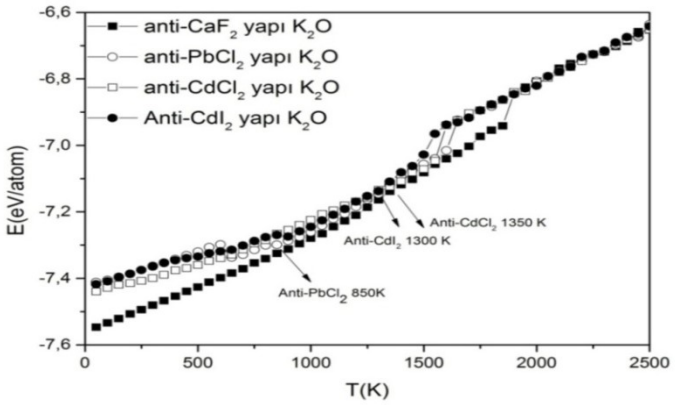
Şekil 3.48 Anti-CaF_2 yapısındaki K_2O sistemi için a) toplam enerji ve ısı sığasının sıcaklık değişimi b) toplam radyal dağılım fonksiyonu.

Şekil 3.49'da anti-CaF_2 yapıdaki K_2O için örgü sabitinin sıcaklıkla değişimi ve bunun türevi verilmiştir. Sistem başlangıçta örgü sabiti 6.436 A^0 iken sıcaklıkla örgü sabiti artmakta ve 1850 K'de örgü sabitinde ani bir artış gözlenmektedir. Bu sıcaklık erime noktasına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.49 Anti-CaF_2 yapı K_2O için örgü sabitinin sıcaklıkla değişimi.

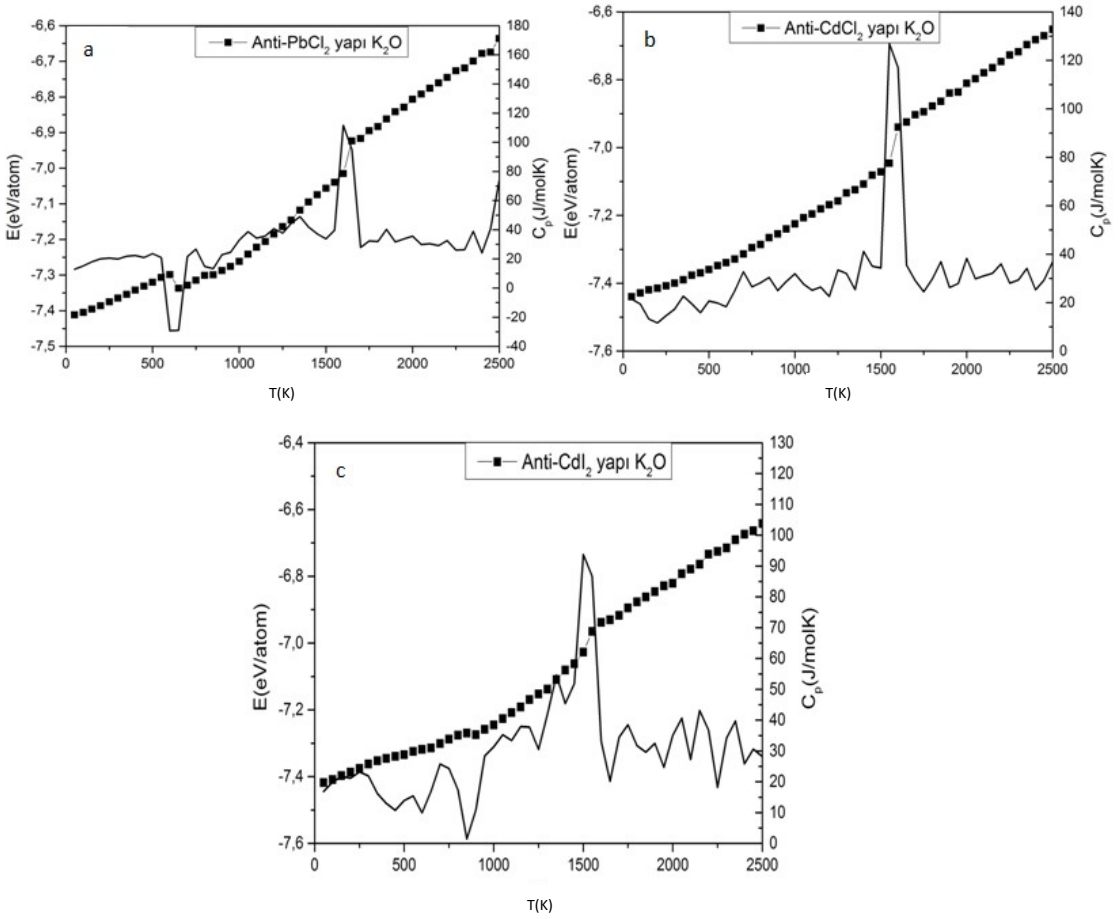
Literatürde K_2O sistemi için 645 K ‘in yukarısında hekzagonal faza geçişi yaptığı bilinmektedir **[**39**]**. Bu çalışmada K_2O 4 farklı yapı olan Anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-CdI_2 ve anti-$CdCl_2$ de kurulup Şekil 3.50’desıcaklıkla değişen enerji değerleri kıyaslanmıştır. En düşük enerjiye sahip olduğu için en kararlı olan yapının anti-CaF_2 olduğu gözlenmiştir. Anti-$PbCl_2$, anti-CdI_2 ve anti-$CdCl_2$ yapı K_2O için toplam enerji değeri sırasıyla 850 K, 1300 K ve 1350 K’de anti-CaF_2 yapıdaki toplam enerji ile aynı değere sahip olmaktadır. Bunun anlamı sistem 850 K, 1300 K ve 1350 K’de sırasıyla anti-$PbCl_2$, anti-CdI_2 ve anti-$CdCl_2$’den karalı olduğu yapı anti-CaF_2’ye geçiş yapmaktadır. Toplam enerji 1850 K, 1600 K, 1550 K ve 1500 K ‘de ani bir artış göstermektedir sırasıyla anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-$CdCl_2$ ve anti-CdI_2 yapı K_2O için bu sıcaklık değerleri erime noktasına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.50 Anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-CdI_2 ve anti-$CdCl_2$ yapısındaki K_2O sistemi için toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi.

Şekil 3.51’de a) Anti-$PbCl_2$, b) anti-$CdCl_2$ ve c) anti-CdI_2 yapısındaki K_2O sistemi için toplam enerjinin ve ısı sığasınınsıcaklıkla ile değişimi verilmiştir. Şekil 3.51 a)’da anti-$PbCl_2$yapı K_2O için 600 K’de toplam enerjide sert bir düşüş gözlenmektedir bunun anlamı katı-katı faz değişimi başlamış fakat 850 K’de katı-katı faz değişimi tamamen gerçekleşmiştir. Toplam enerji ve ısı kapasitesi 1600 K’de keskin bir artış göstermektedir bunun anlamı bu sıcaklık anti-$PbCl_2$ yapı K_2O için erime sıcaklığıdır. Şekil 3.58 b)’de anti-$CdCl_2$ yapı K_2O için toplam enerji ve ısı kapasitesi 1550 K’de keskin bir artış göstermektedir bunun anlamı bu sıcaklık anti-$CdCl_2$ yapı K_2O için erime sıcaklığıdır Şekil 3.58 c)’de anti-CdI_2 yapı K_2O için toplam enerji 850 K’de sert bir düşüş gözlenmektedir bunun anlamı katı-katı faz değişimi başlamış fakat 1300 K’de katı-katı faz değişimi tamamen gerçekleşmiştir. Toplam enerji ve ısı kapasitesi 1500

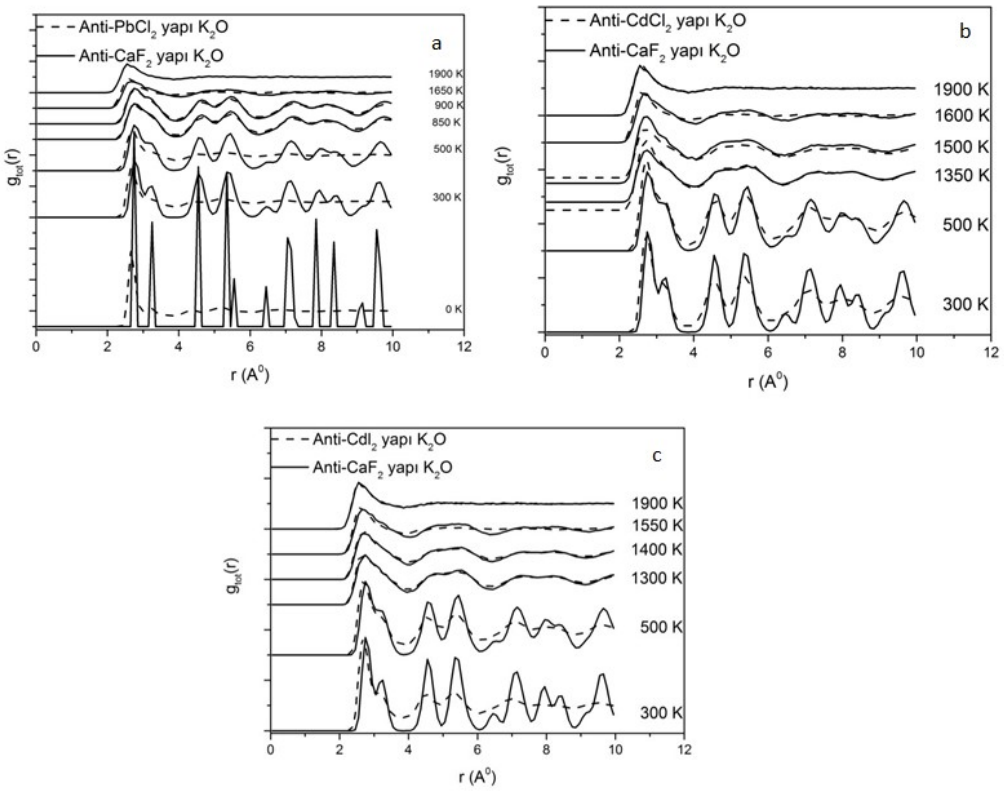
K'de keskin bir artış göstermektedir bunun anlamı bu sıcaklık anti-CdI_2 yapı K_2O için erime sıcaklığıdır.



Şekil 3.51 a) Anti-$PbCl_2$, b) anti-$CdCl_2$ ve c) anti-CdI_2 yapısındaki K_2O sistemi için toplam enerjinin ve ısı sığasının sıcaklıkla ile değişimi.

Şekil 3.52'de K_2O sistemi için a) anti-CaF_2 ve anti-$PbCl_2$ b) anti-CaF_2 ve anti-$CdCl_2$ c) anti-CaF_2 ve anti-CdI_2 yapılarının karşılaştırmalı olarak toplam radyal dağılım fonksiyonları verilmiştir. Şekil 3.52'de görüldüğü üzere anti-CaF_2, anti-$CdCl_2$ ve anti-CdI_2 300 K'de katı faza benzer iken anti-$PbCl_2$ yapı ne 0 K'de ne de 300 K'de katı yapıya benzememektedir amorf yapıdadır. Şekil 3.52 a)'da anti-CaF_2 yapısındaki K_2O sıcaklık arttıkça pik yükseliği azalmakta ve pikler yayvanlaşmakta ve yok olmakta iken anti-$PbCl_2$ yapısında ise sıcaklık arttıkça pik yüksekliği artmaktadır ve 850 K'de iki yapının toplam radyal dağılım fonksiyonu üst üste binmektedir. Şekil 3.52b)'de 1350 K'de anti-CaF_2 ile anti-$CdCl_2$ ve Şekil 3.52c)'de 1300 K'de anti-CaF_2 ile anti-CdI_2 aynı genlikli ve aynı konumlara sahip pikler vermektedir. Bunun anlamı K_2O için 850 K,

1300 K ve 1350 K'de sırasıyla sistem anti-$PbCl_2$, anti-CdI_2 ve anti-$CdCl_2$'den kararlı olduğu yapı anti-CaF_2'ye geçiş yapmaktadır. Sıcaklık arttıkça pikler yayvanlaşmakta ve sistemin tamamen eridiğinde ikinci pik belli belirsiz bir şekil almaktadır. Bunun anlamı anti-$PbCl_2$, anti-CdI_2 ve anti-$CdCl_2$ yapı K_2O için sırasıyla 1650 K, 1600 K, 1550 K'de sistem tamamen sıvı olmaktadır.



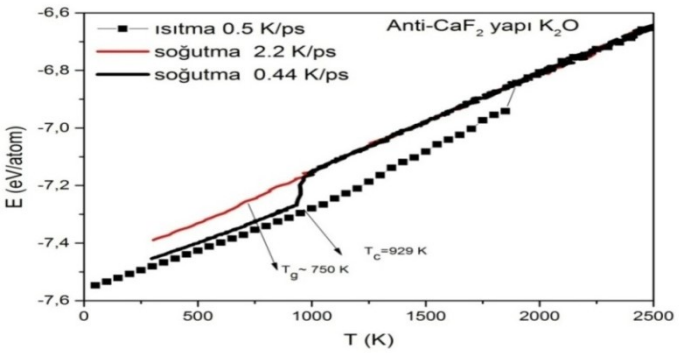
Şekil 3.52 K_2O sistemi için dört farklı yapısal fazda elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması.

FCC anti-CaF_2 yapısında olan K_2O sistemi için Tablo 3.12'de K atomu ile K atomu arasındaki çiftler radyal dağılım fonksiyonunda pik konumu karşılaştırılması ve O atomu ile O atomu arasındaki çiftler radyal dağılım fonksiyonunda pik konumu karşılaştırılması verildi. Anti-CaF_2 yapısında olan K_2O sistemi için Şekil 3.55 b)'de TRDF'ın ilk 4 pik konumlarının literatürle [**35**] uyumlu olduğu gözlendi.

Tablo 3.11 K_2O sistemi için atomlararası çiftler radyal dağılım fonksiyonu pik konumlarının karşılaştırılması.

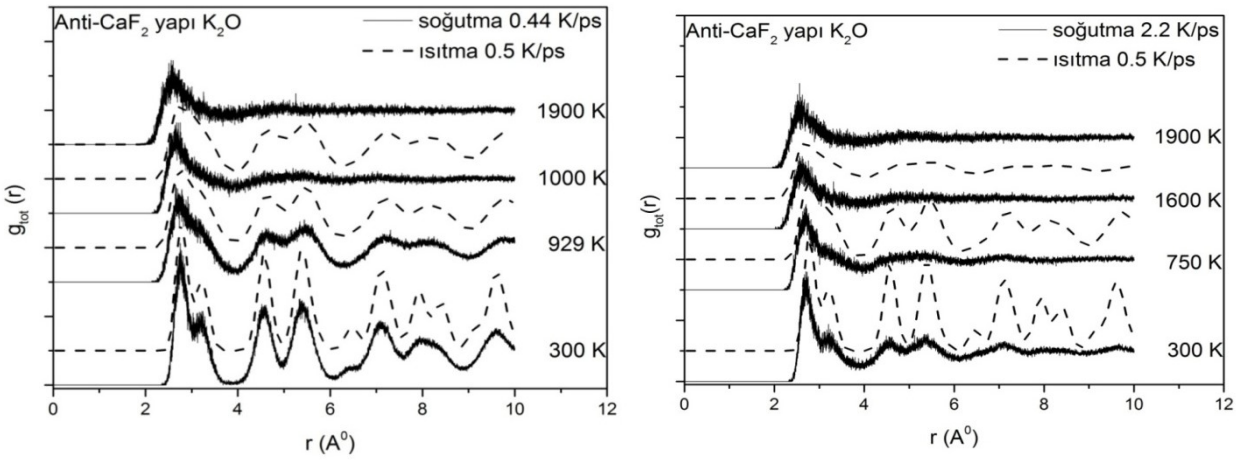
	1.pik	2.pik	3.pik	4.pik
Bu çalışma K-K	3.25	4.55	5.64	6.45
Literatür [34]	$\frac{a}{2}$ =3.218	$\frac{a}{2}\times\sqrt{2}$ =4.55	$\frac{a}{2}\times\sqrt{3}$ =5.57	$\frac{a}{2}\times\sqrt{4}$ =6.436
Bu çalışma O-O	4.55	6.43	7.88	9.1
Literatür [34]	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$ =4.55	$\frac{a\sqrt{2}}{2}\times\sqrt{2}$ =6.45	$\frac{a\sqrt{2}}{2}\times\sqrt{3}$ =7.95	$\frac{a\sqrt{2}}{2}\times\sqrt{4}$ =9.15

Şekil 3.53'deAnti-CaF_2yapıda K_2O için ısıtma ve soğutma sürecinde enerjinin sıcaklık ile değişimi verildi. Camsı geçiş sıcaklığını ve kristalizasyon sıcaklığını bulmak için anti-CaF_2 yapısında olan K_2O sistemi 2500 K'den 300 K'e kadar 2 farklı soğutma hızı kullanılarak soğuldu. Bunlardan birincisi, 5000000 adım sayısı 0.001 zaman adımı ile γ=0.44 K/ps soğutma hızı, ikincisi 1000000 adım sayısı ve 0.001 zaman adımı ile γ =2.2 K/ps soğutma hızıdır. 960 K'in üstündeki her iki soğutma hızı ile enerji eğrisi üst üste çıkarken , 960K'in altındaki sıcaklıklarda farklı soğutma hızlarına karşılık farklı enerji değerleri gözlenmiştir. Soğutma hızı 0.44 K/ps iken enerji eğrisinde 929 K 'de kırılma gözlendi ve bu sıcaklık kristalizasyon sıcaklığıdır ve γ=2.2 K/ps soğutma hızı ile camsı geçiş sıcaklığı 750K olarak gözlendi ve Şekil 3.53'de verildi. Erime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda hem ısıtma hem de farklı soğutma oranlarıylaelde edilen eğriler, neredeyse birbirleriyle üst üste çıkmaktadır. Erime noktası ve camsı geçişin başladığı noktalar arasında ise yine farklı soğutma oranlarıyla elde edilensıcaklığa karşı enerji eğrileri hemen hemen aynı eğim açısı ile düşerken, sistemin bunoktada halen sıvı gibi davrandığını söylemek mümkündür. Bu davranışın olduğu bölgeaşırı soğutulmuş bölge (supercooled region) olarak bilinmektedir.



Şekil 3.53 Anti-CaF_2yapıda K_2O için ısıtma ve farklı soğutma oranlarında enerjinin sıcaklık ile değişimi.

Şekil 3.54'de Anti-CaF_2 yapıda K_2O için 0.5 K/ps ısıtma a) 0.44 K/ps b) 2.2 K/ps soğutma sürecinde toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi.Şekil 3.61'de sistem 0.5 K/ps hız ile ısıtılıp 0.44 K/ps soğutma hızı ile soğutulduktan sonra 300K toplam radyal dağılım fonksiyonunda ısıtma ve soğutma TRDF eğrileri aynı genlikli ve yanı konumlara sahip pikler vermektedir. Şekil 3.54'de 300 K'de TRDF'ın camsı sistemlere has olan bölünme gözlendi.

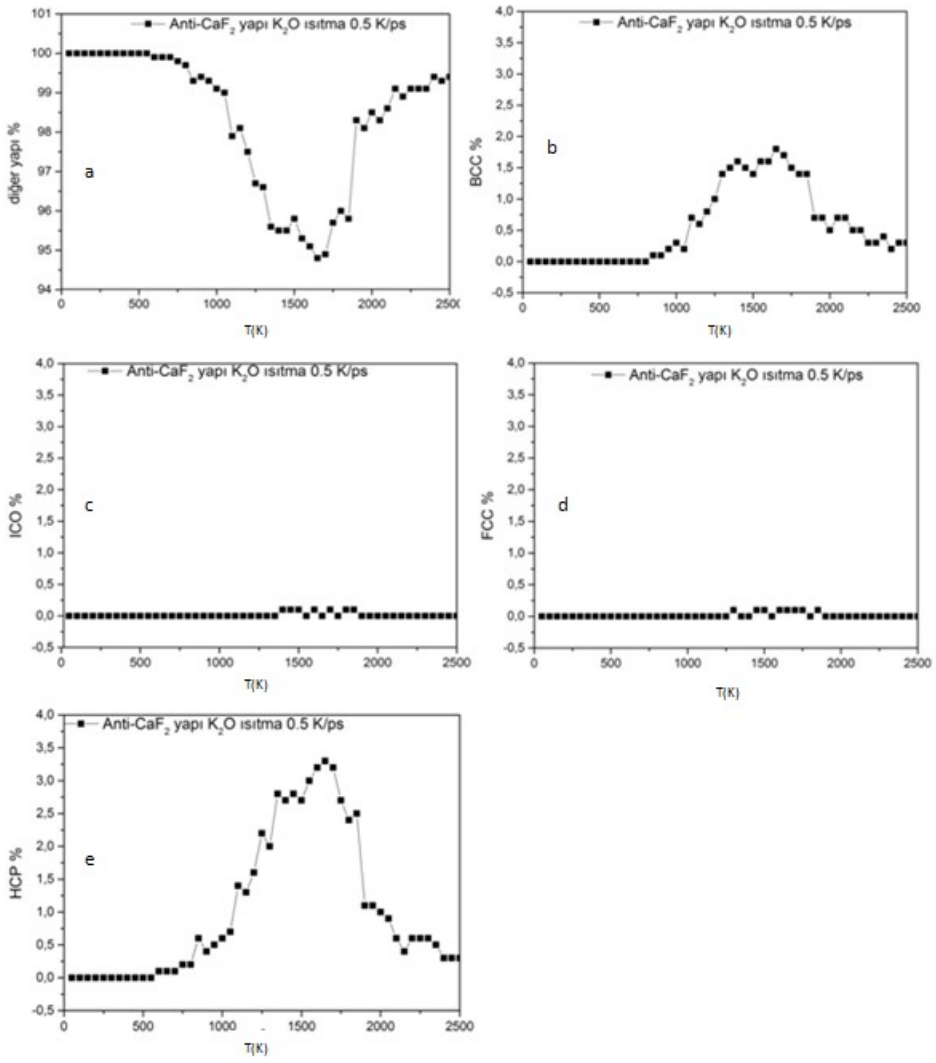


(a) (b)

Şekil 3.54 Anti-CaF_2 yapıda K_2O için 0.5 K/ps ısıtma farklı soğutma oranlarında elde edilen toplam radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması

Şekil 3.55'de OVITO programı yardımı ile BAA analizi yapılmış ve ısıtma sürecinde anti-CaF_2 yapısındaki K_2O sistemi için sıcaklıkla atomik yapının yüzde değişimi a) diğer yapı b) BCC c) HCP d) ICO e) FCC verildi. Şekil 3.55 a)'da diğer

yapı olarak adlandırılan anti-CaF_2 yapı K_2O ısıtıldıkça yaklaşık %3.5'e kadar HCP yapıya yaklaşık %2 'e kadar BCC yapıya dönüştüğü gözlendi. Şekil 3.55 a)'da diğer yapı olarak adlandırılan anti-CaF_2 yapısında erime noktası olan 1850 K'de sert bir artış b-c)'de BCC ve HCP 'de erime noktası olan 1850 K'de sert bir düşüş gözlenmektedir. Şekil 3.55 d-e)'de ICO ve FCC yüzdesi yaklaşık sıfırdır yani sistem bu yapıları hemen hemen hiç içermemektedir.



Şekil 3.55 Anti-CaF_2 yapısında K_2O sistemi için BAA' nin sıcaklıkla yüzde değişimi a)diğer yapı b) BCC c) HCP d) ICO e) FCC.

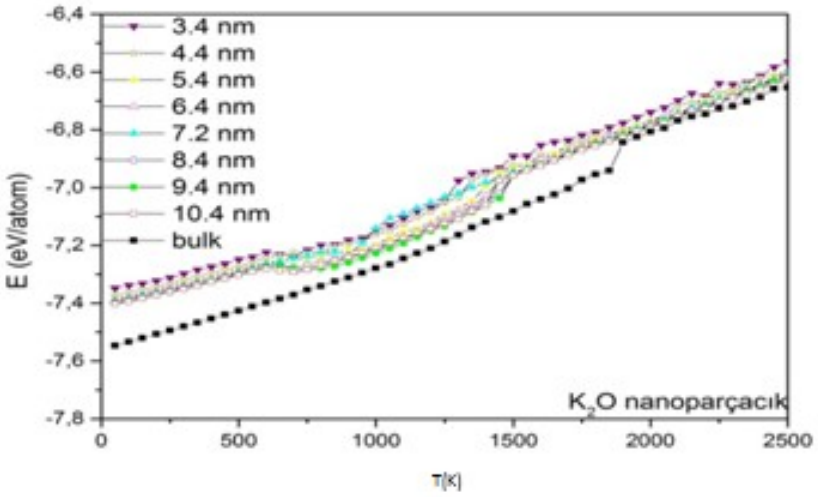
3.1.2.b Nano K_2O Sistem

Anti-CaF_2 yapısına ait birim hücresinde 12 atom bulunan K_2O periyodik sınır koşulları kullanılarak 40x40x40 şeklinde çoğaltılmış küresel farklı yarıçaplarda kesilip K_2O nanoparçacıkları oluşturuldu. Nanoparçacık sistem için sabit atom sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (NVT) periyodik sınır şartları kullanıldı. Sistem ΔT=50 K sıcaklık artışıyla 100000 adım 0.001 zaman adımıyla ısıtıldı (γ=0.05 K/ps). Tablo 3.12'de K_2O nanoparçacık için farklı çaplara karşılık gelen atom sayıları verildi.

Tablo 3.12 K_2O küresel nanoparçacık için ebad ve atom sayıları.

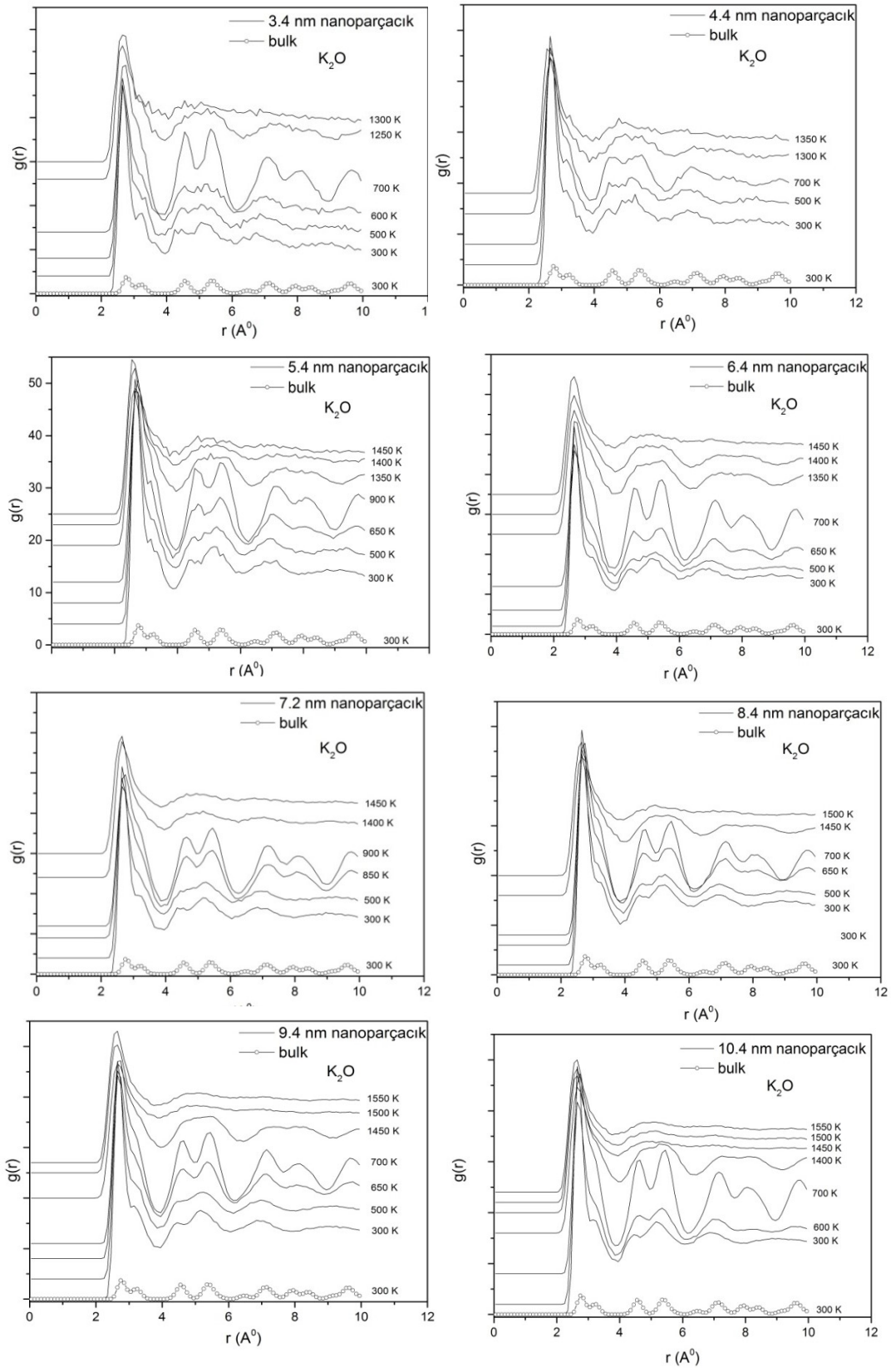
D(nm)	N(atoms)
3.4	945
4.4	2003
5.4	3693
6.4	6317
7.2	8803
8.4	14057
9.4	19627
10.4	26565

Şekil 3.56'da K_2O nanoparçacık için boyuta bağlı enerji sıcaklık değişimi verildi. Şekil 3.56'da K_2O nanoparcacık sistem 600-800 K arasında katı-katı faz değişimi gözlenirken 1300 K-1550 K arası erime gözlendi. Sistem K_2O nanoparçacık sisteminde boyut arttıkça erime noktası arttığı gözlendi. 5.4 nm çaptan küçükboyuta sahip K_2O nanoparçacıkta enerji eğrisinde değişim gözlenirken 5.4 nm'den büyük çapa sahip K_2O nanoparçacıkta enerji eğrisinde değişim gözlenmez.



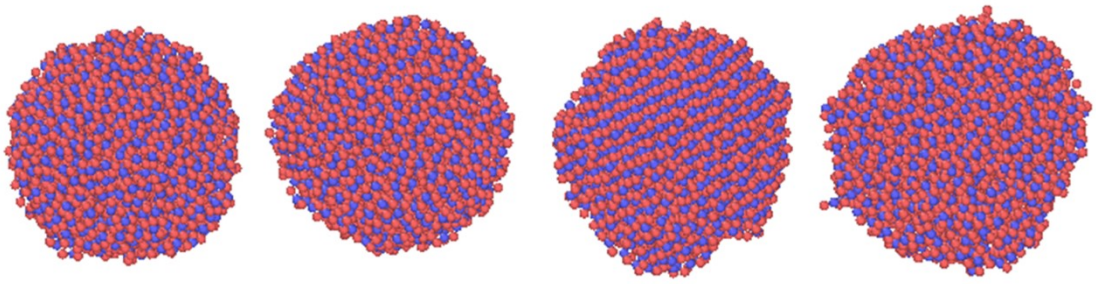
Şekil 3.56 K_2O nanoparçacık için ebada bağlı enerji sıcaklık değişimi.

Şekil 3.57'de çapları3.4 nm,4.4 nm, 5.4 nm, 6.4 nm, 7.2 nm, 8.4 nm, 9.4 nm, 10.4 nm olan K_2O nanoparçacıklar için toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi. Sıcaklık arttıkça pikler yayvanlaşmakta ve tamamen sıvı olduğu sıcaklıkta ikinci pik belli belirsiz olmaktadır. 3.4 nm,4.4 nm, 5.4 nm, 6.4 nm, 7.2 nm, 8.4 nm, 9.4 nm, 10.4 nm K_2O nanoparçacıklar için sırasıyla 1300 K, 1350 K, 1450 K, 1450 K, 1450 K, 1500 K, 1550 K, 1550 K bu sistemler için tamamen sıvı olduğu sıcaklıktır.

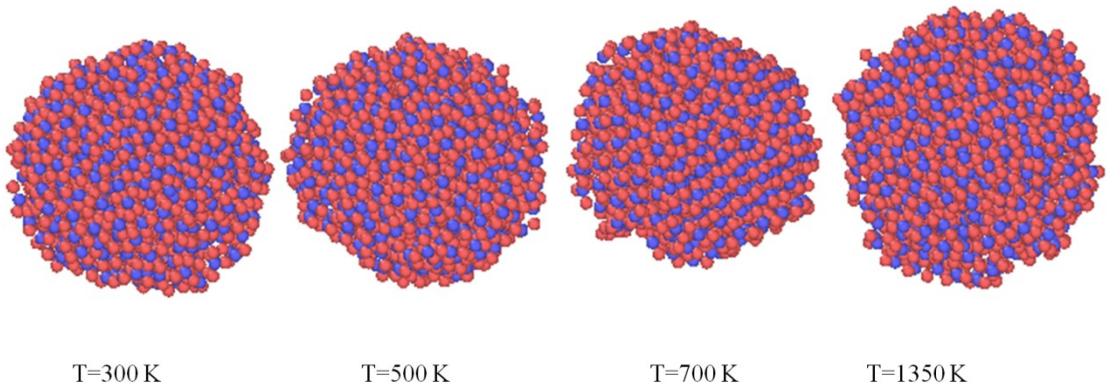


Şekil 3.57 Farklı ebaddaki K_2O nanoparçacıklari için hesaplanan toplam radyal dağılım fonksiyonları.

Şekil 3.58-59'de sırasıyla 5.4 nm ve 4.4 nm çapında K_2O nanoparçacık için farklı sıcaklıktaki MD simülasyon görüntüleri verildi. K_2O nanoparçacıkları 300 K'de katı ve sırasıyla 4.4 nm ve 5.4 nm için 700 K , 900 K'de katı-katı faz değişimi ve 1350 K, 1450 K'de tamamen sıvı olduğu gözlendi.

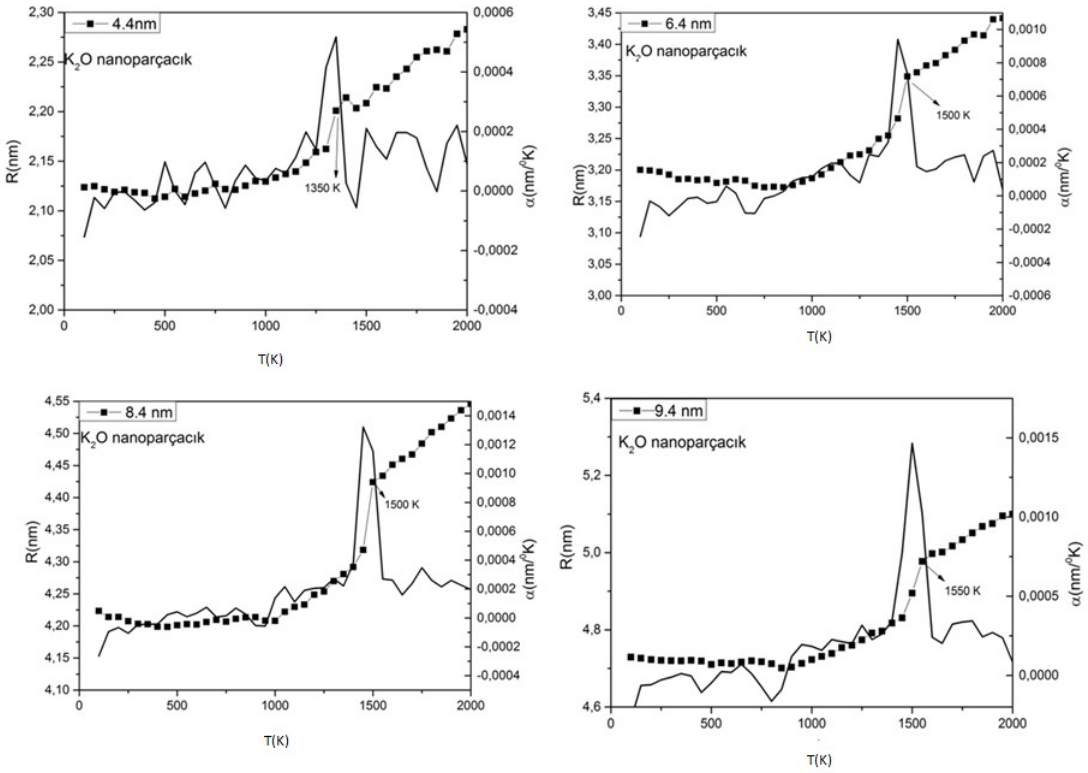


Şekil 3.58 5.4 nm çapındaki K_2O nanoparçacık için farklı sıcaklıktaki MD simülasyon görüntüleri.



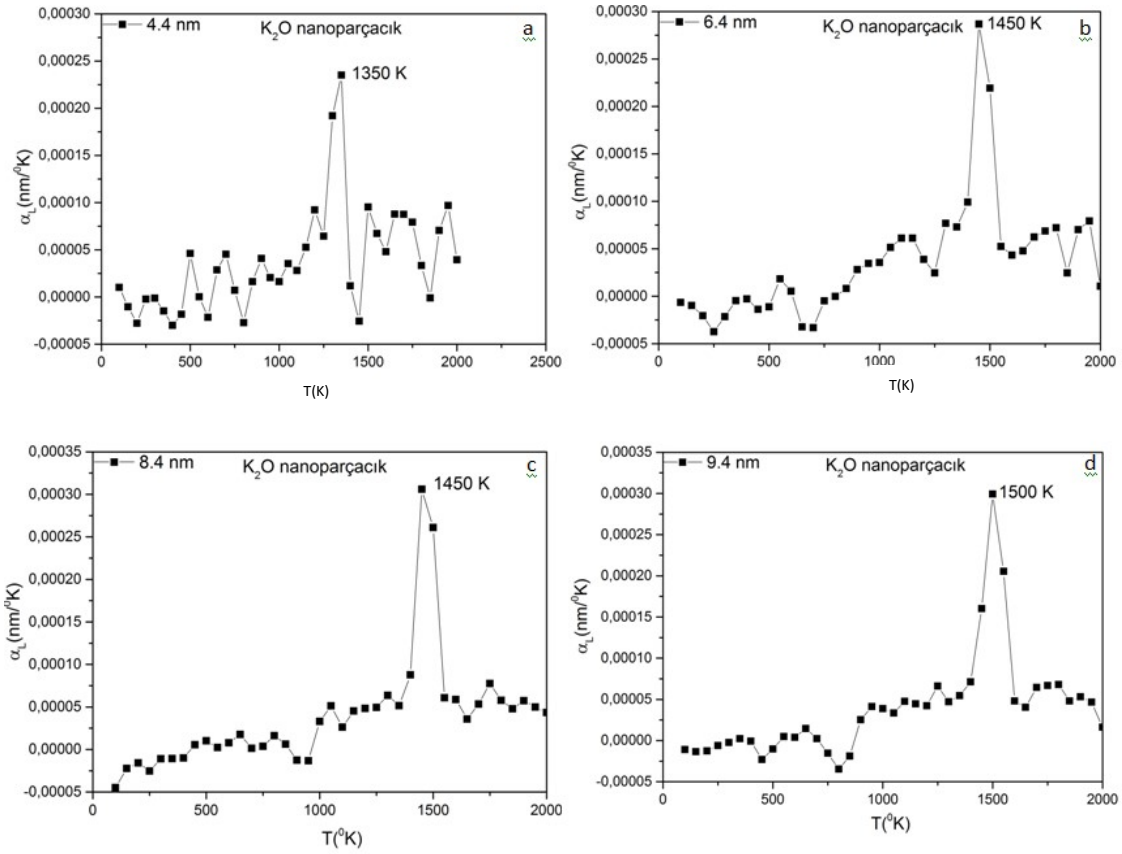
Şekil 3.59 4.4 nm çapındaki K_2O nanoparçacık için farklı sıcaklıktaki MD simülasyon görüntüleri.

Şekil 3.60'de farklı ebatlardaki a) 4.4 nm, b) 6.4 nm, c) 8.4 nm ve d) 9.4 nm çaplı K_2O nanoparçacık sistemleri için sıcaklıkla yarıçap değişimi ve yarıçap değişiminin türevi verildi.Şekil 3.60'de K_2O nanoparçacık sistemleri için katı-katı faz değişiminin olduğu sıcaklığa kadar nanoparçacığın yarıçap değerinin azaldığı, faz geçisinden sonra yarıçap değerinin lineer arttığı ve sonra erime noktasının olduğu sıcaklıkta yarıçap değerinin ani bir sıçrama yani pik yaptığı gözlendi.



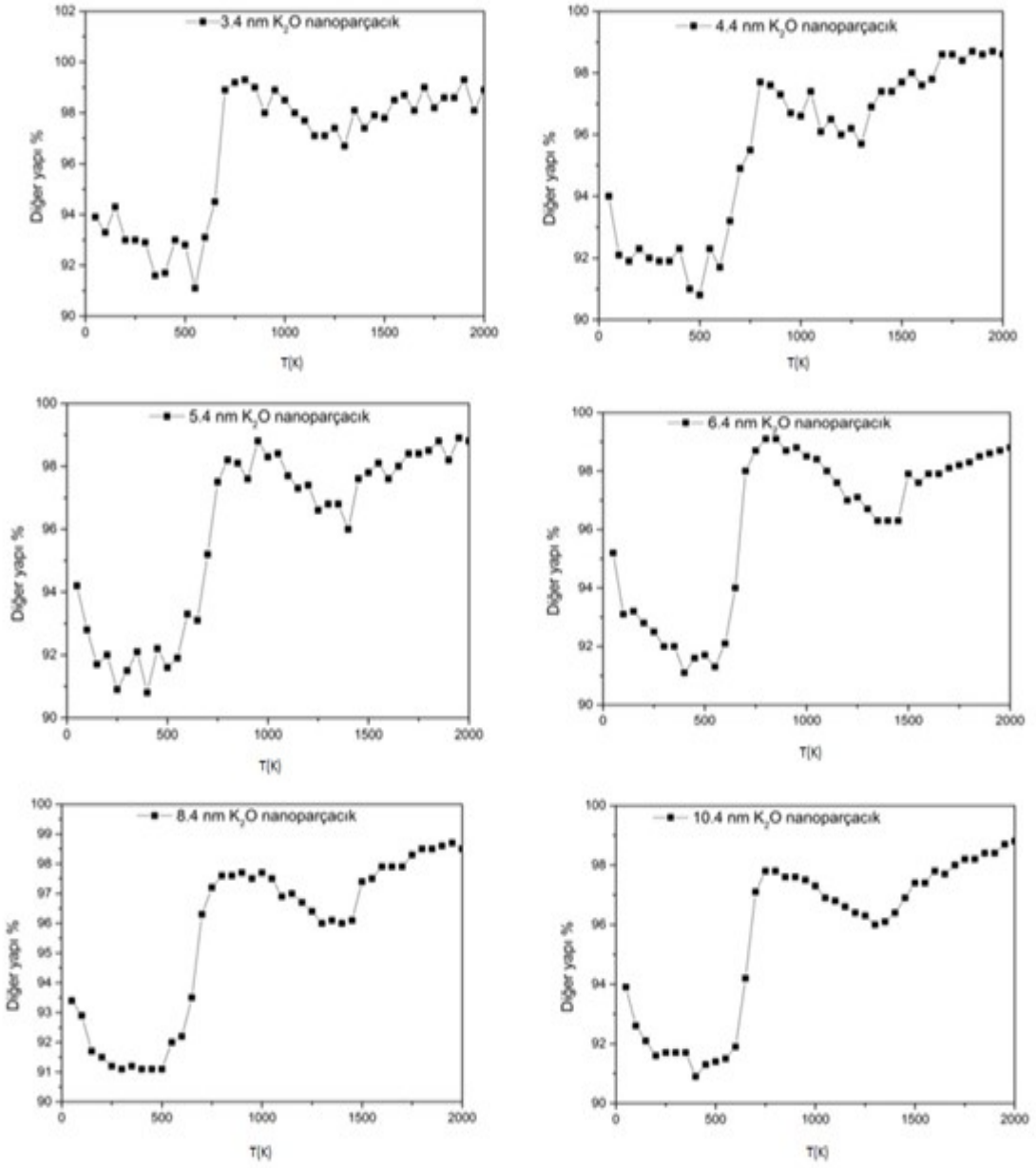
Şekil 3.60 Farklı ebadlarda K_2O nanoparçacıkları için sıcaklıkla yarıçap değişimi.

Şekil 3.61'de a) 4.4 nm, b) 6.4 nm, c) 8.4 nm ve d) 9.4 nm çaplı K_2O nanoparçacık sistemleri için lineer termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi verildi.Lineer termal genleşmenin en pik noktası erimenin tamamen gerçekleştiği sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. K_2O nanoparçacık sistemi için sıcaklık arttıkça lineer termal genleşme önce salınım yapmakta sonra sert düşüş ve sonra keskin artış yapmaktadır. Sert düşüşün gözlendiği sıcaklıkta faz değişimi, keskin artışın gözlendiği sıcaklık ise erimenin tamamen gerçekleştiği sıcaklıktır. Bu keskin artışın gözlendiği noktalar sırasıyla 4.4 nm, 6.4 nm, 8.4 nm ve 9.4 nm için 1350 K, 1450 K, 1450 K ve 1500 K'e karşılık gelmekte ve bu sıcaklıklar tamamen erimenin gerçekleştiği sıcaklığa karşılık gelmektedir.

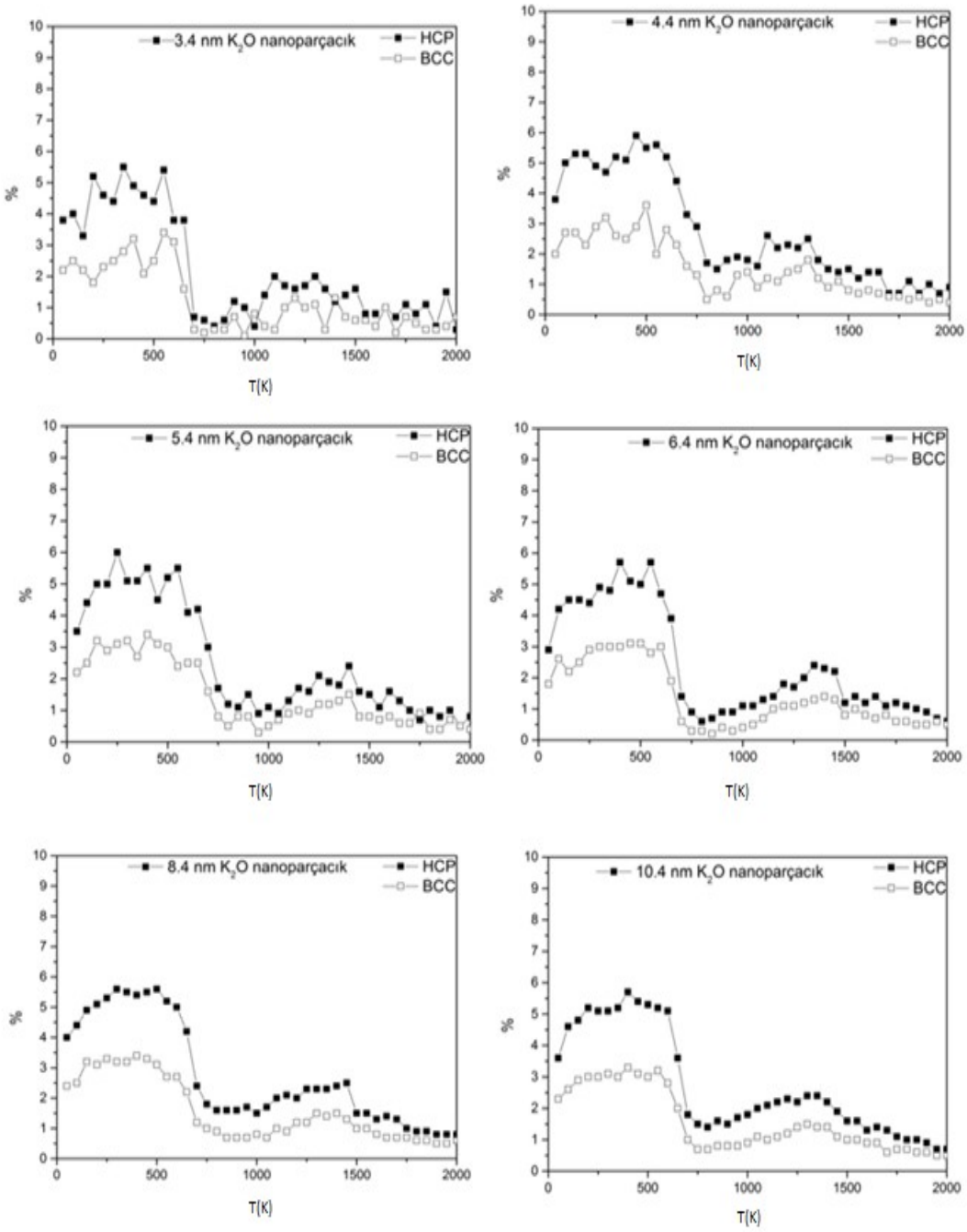


Şekil 3.61 Farklı çaplardaki K_2O nanoparçacıkları için lineer termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 3.62-3.63'de farklı çaplardaki, 3.4 nm, 4.4 nm, 5.4 nm, 6.4 nm, 8.4 nm, 10.4 nm K_2O nanoparçacık sistemi için OVITO programı ile yapılan BAA analizi sonuçları verildi.Şekil 3.62'de farklı ebaddaki nanoparçacıklar için diğer yapı olarak adlandırılan anti-CaF_2 yapı'nın BAA sonuçları verildi.



Şekil 3.62 Farklı ebadlardaki K_2O nanoparçacıkları için BAA analizi ile elde edilen Anti-CaF_2 yapının yüzde değişimi



Şekil 3.63 Farklı ebadlardaki K_2O nanoparçacıkları için BAA analizi ile elde edilen HCP ve BCC yapının yüzde değişimi.

3.1.3 Diopside, Pyrope, Kyanite,Cordierite Bulk Optimizasyonu

MD simülasyonunda atomlararası etkileşmeler için kısa mesafeli Buckingham ve uzun mesafeli coloumb tipi etkileşme içeren iki cisimli Born-Mayer tipi potansiyeli kullanıldı. Diopside $CaMgSi_2O_6$, Pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, Kyanite Al_2SiO_5, Cordierite $Mg_2Si_5Al_4O_{18}$ sistemleri için Tablo 3.13'de iki cisimli Buckingham tipi potansiyel parametreleri ile Tablo 3.14'te üç cisimli harmonik potansiyel parametreleri verildi.Oksijen için kabuk ve çekirdek arasındaki O_c-O_s yay potansiyeli 60(eV) olarak alındı. Diğer potansiyel parametreleri kaynak **[**55**]** **'**den alındı.

Tablo 3.13 Diopside, Pyrope , Kyanite,Cordierite sistemleri için iki cisimli Buckingham tipi potansiyel parametreleri.

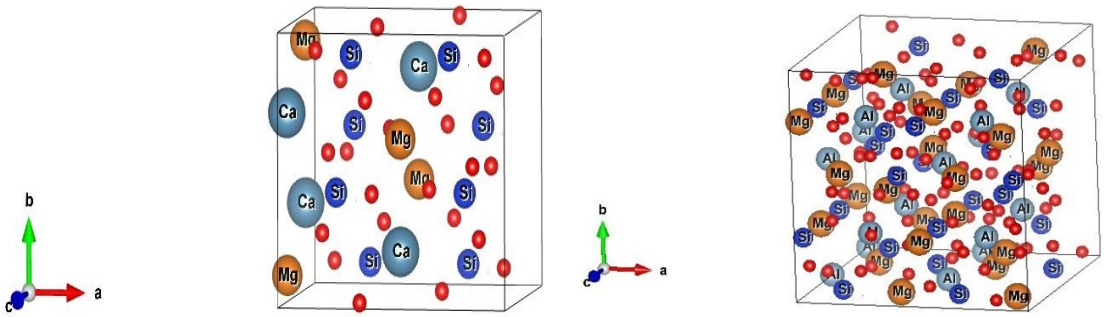
Buckingham	A(eV)	ρ (A^0)	C (eVA^{-6})
O_s-O_s	22764	0.1490	27.88
O_s-Mg	1428.5	0.2945	0
O_s-Ca	6958.3	0.2516	0
O_s-Si	1283.9073	0.3205	10.6616
O_s-Al	1460.3	0.29912	0

Tablo 3.14 Diopside,Pyrope, Kyanite,Cordierite için üç cisimli harmonik potansiyel parametreleri.

	k(eV/A^2)	$(\theta - \theta_0)$
O^{2-}-Si^{4+}- O^{2-}	2.09724	109.47^0
O^{2-}-Al^{3+}- O^{2-}	2.09724	90^0

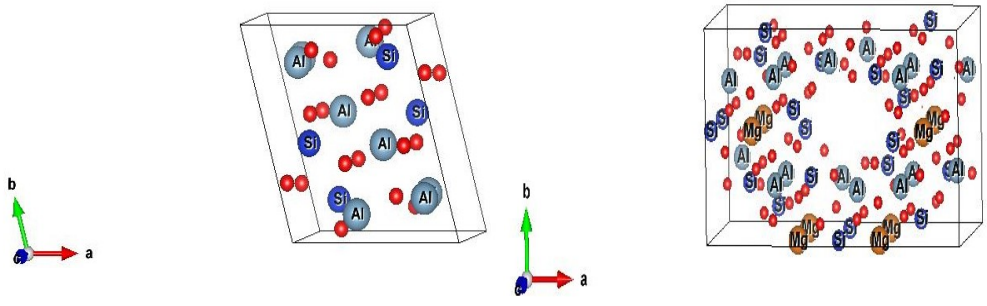
Ayrıca Diopside, Pyrope, Kyanite, Cordierite için Mg, Si, Ca, Al ve O_c ve O_s elementerin yükleri sırasıyla +2, +4, +2, +3, +0.860 ve -2.680 olarak alınmıştır.

Diopside C2/c (Monoclinic) uzay grubunda kristalize olur. ($\alpha=90^0$ $\beta=105^0$ $\Upsilon=90^0$) Birim hücresinde 40 çekirdek ve 24 kabuk olmak üzere 64 atom vardır. Pyrope Ia-3d Cubic (Hexakisoctahedral)uzay grubunda kristalize olur ($\alpha=90^0$ $\beta=90^0$ $\Upsilon=90^0$). Birim hücresinde 160 çekirdek ve 96 kabuk olmak üzere 256 atom vardır. Şekil 3.64 a)'da Diopside b)'de Pyrope için birim hücre gösterimi verildi.



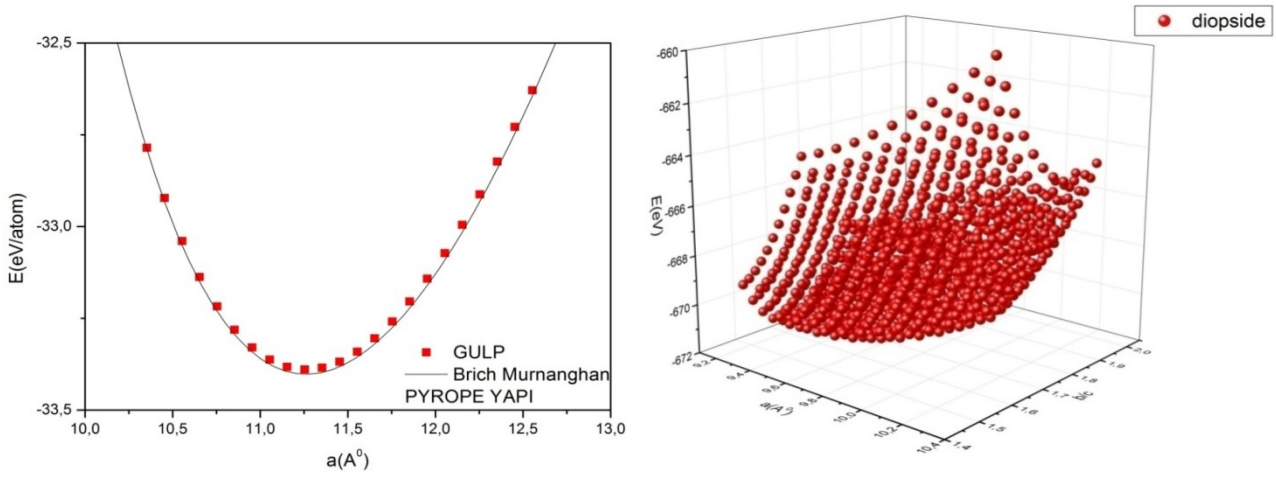
Şekil 3.64 a) Diopside b) Pyrope için birim hücre gösterimi.

Kyanite P-1 triclinic uzay grubunda kristalize olur ($\alpha=89.99^0$ $\beta=101.11^0$ $\Upsilon=106.03^0$). Birim hücresinde 32 çekirdek ve 20 kabuk olmak üzere 52 atom vardır. Cordierite Cccm ortonombik faz uzayında kristalize olur ($\alpha=90^0$ $\beta=90^0$ $\Upsilon=90^0$). Birim hücresinde 116 çekirdek ve 72 kabuk olmak üzere 188 atom vardır. Şekil 3.65a)'da Kyanite b)'de Cordierite için birim hücre gösterimi verildi.



Şekil 3.65 a) Kyanite b) Cordierite için birim hücre gösterimi.

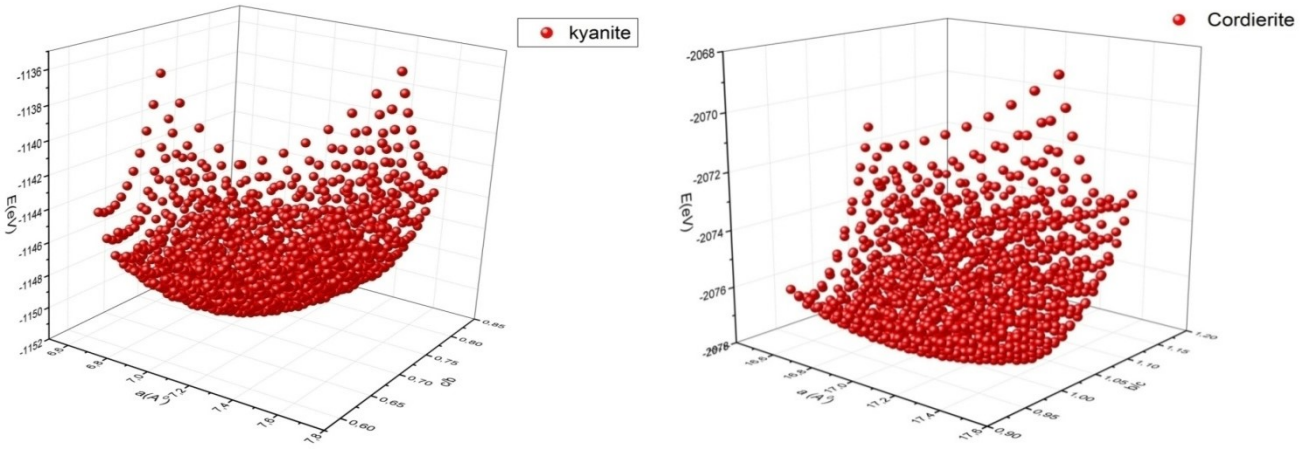
Şekil 3.66'dasırasıyla Pyrope, Diopside için örgü sabitine bağlı enerji değişimi verilmiştir. Minimum enerjiye karşılık gelen örgü sabitleri bulundu.



(a) (b)

Şekil 3.66 a) Pyrope b) Diopside için örgü sabitine bağlı enerji değişimi.

Şekil 3.67'de sırasıyla Kyanite, Cordierite için örgü sabitine bağlı enerji değişimi verildi.Minimum enerjiye karşılık gelen örgü sabitleri bulundu.



(a) (b)

Şekil 3.67 a) Kyanite b) Cordierite için örgü sabitine bağlı enerji değişimi.

Kyanite için Tablo 3.15-16'de sırasıyla yapı optimizasyonu ve elastik sabit sonuçları verildi. Tablo 3.15'de ki fit değerleri Şekil 3.67 a)'da mimum enerjiye karşılık gelen örgü sabiti değeridir.

Tablo 3.15 Kyanite için yapı optimizasyonu sonuçları.

Kyanite	GULP	Fit	Literatür[a]	Deneysel çalışma[b]
a(A^0)	6.849	6.926	6.976	7.126
b(A^0)	7.870	7.852	7.829	7.852
c(A^0)	5.656	5.572	5.589	5.572
α(^{0})	90.846		90.55	89.99
β(^{0})	101.467		101.37	101.11
γ(^{0})	105.967		106.16	106.03

[a] [55], [b] [164]

Tablo 3.16 Kyanite için elastik sabit sonuçları.

Kyanite	GULP	Literatür[a]
C_{11}(GPa)	2.79	3.79
C_{22}(GPa)	3.97	4.39
C_{33}(GPa)	4.32	5.03
C_{44}(GPa)	1.54	2.11
C_{55}(GPa)	0.77	1.05
C_{66}(GPa)	0.61	1.02

[a] [55]

Diopside için Tablo 3.17'de yapı optimizasyonu sonuçları verilmiştir. Tablo 3.17'de ki fit değerleri Şekil 3.66 b)'de mimum enerjiye karşılık gelen örgü sabiti değeridir.

Tablo 3.17 Diopside için yapı optimizasyonu sonuçları.

Diopside	GULP	Fit	Literatür	Deneysel çalışma
a(A^0)	9.567	9.446	9.746[a], 9.519[b]	9.555[c]
b(A^0)	8.653	8.399	8.899[a],8.709[b]	8.695[c]
c(A^0)	5.099	5.251	5.251[a],5.149[b]	5.147[c]
α(^{0})	90		90	90
β(^{0})	103.04		105.63[a],104.47[b]	105[c]
γ(^{0})	90		90	90

[a] **[**165**],**[b] **[**55**],**[c] **[**58**]**

Diopside için Tablo3.18'da bulk modülü, elastik sabit sonuçları verilmiştir.

Tablo 3.18 Diopside için bulk modülü ve elastik sabit sonuçları.

Diopside	GULP	Literatür
Bulk Modülü (Gpa)	133.40	125
C_{11} (Gpa)	2.54	2.23[a] , 2.68[b]
C_{22}(Gpa)	1.87	1.71[a] , 1.99[b]
C_{44}(Gpa)	0.64	0.74[a] , 0.65[b]
C_{66}(Gpa)	0.92	0.66[a] , 0.98[b]
C_{12}(Gpa)	1.19	0.77[a] , 1.20[b]
C_{13}(Gpa)	0.95	0.81[a] , 1.06[b]

[a] **[**165**],**[b] **[**55**]**

Tablo 3.19'da Cordierite için yapı optimizasyonu sonuçları verilmiştir. Tablo 3.19'de ki fit değerleri Şekil 3.67 b)'de minimum enerjiye karşılık gelen örgü sabiti değeridir.

Tablo 3.19 Cordierite için yapı optimizasyonu sonuçları.

Cordierite	GULP	FİT	Literatür	Deneysel çalışma
a(A^0)	17.330	16.944	17.167[a]	17.083[b]
b(A^0)	9.585	9.5127	9.751[a]	9.738[b]
c(A^0)	8.957	9.4318	9.066[a]	9.335[b]

[a] **[**55**],**[b] **[**166**]**

Sonuç olarak Diopside, Pyrope, Kyanite, Cordierite sistemleri için GULP programı ile yapılan yapı optimizasyonu sonuçları literatür ile uyumludur.

3.1.4 FAP ve Cd^{+2} İyonu Katkılı FAP Bulk Optimizasyonu

Bu bölümde yapılan çalışmalar **[**167**]**'da sunulmuştur. $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ Fluorapatit (FAP) için Tablo 3.20'de iki cisimli Buckingham tipi potansiyel parametreleri ile Tablo 3.21'deüç cisimli harmonik potansiyel parametreleri verildi. FAP için tüm potansiyel parametreleri kaynak **[**168**]**'den alındı.

Tablo 3.20 FAP için iki cisimli potansiyel parametreleri.

Buckingham	A(eV)	ρ (A^0)	C (eVA^{-6})
O_s-O_s	22764	0.1490	32.58
O_s-P_c	836	0.3513	13
O_s-Ca_c	1288	0.3316	0
O_s-F_c	198	0.1110	0
F_c-P_c	697	0.2389	0
F_c-Ca_c	2031	0.2711	0
F_c-F_c	1128	0.2753	0
Cd_c-F_c	1824.3086	0.278996	0
Cd_c-Oc	2399.3871	0.2986	0

Tablo 3.21 FAP için üç cisimli harmonik potansiyel parametreleri.

	k(eV/A^2)	$(\theta - \theta_0)$
O^{2-}-P^{5+}- O^{2-}	2.840	109.5

Bu çalışmada oksijen için kabuk ve çekirdek arasındaki yay potansiyeli O_c-O_s parametresi K, 98.67(eV) olarak alındı. FAP sistemindeki elementlerin F_c, P_c, Ca_c, Cd_c, O_s, O_c yükleri sırasıyla -1, +5, +2, +2, -2.680, +0.860 olarak alındı.

FAP $P6_3/m$ (hexagonal) uzay grubunda kristalize olur ($\alpha=90^0$ $\beta=90^0$ $\Upsilon=120^0$). Birim hücresinde 42 çekirdek ve 24 kabuk olmak üzere 66 atom vardır. Periyodik sistemlerde lokal minimumu bulmak için GULP programı kullanıldı. Bu hesaplamalar

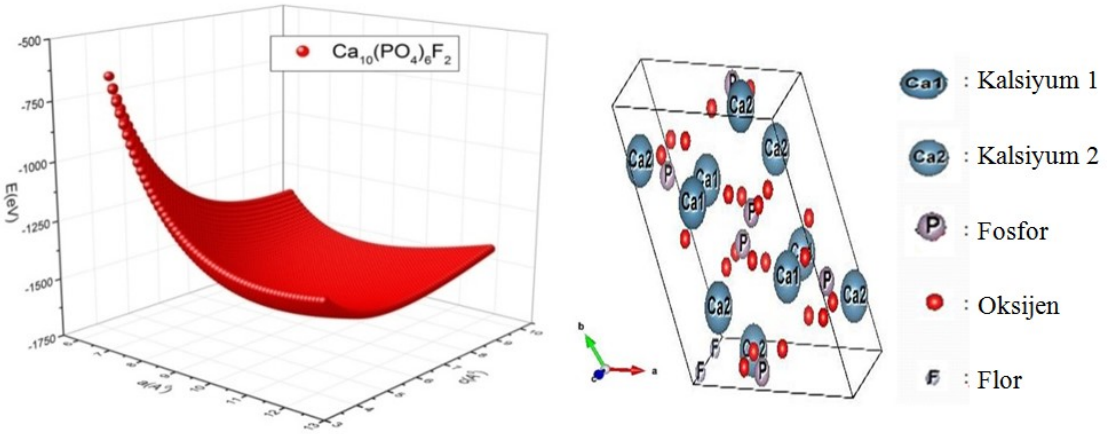
atomlararası potansiyel ve yapı optimizasyonuna dayanmaktadır. Tablo 3.22'de fluorapatit'in yapı optimizasyon sonuçları deneysel ve teorik sonuçlar ile birlikte karşılaştırmalı olarak verildi. Elde edilen sonuçlar deneysel ve teorik sonuçlar ile uyumludur.

Tablo 3.22 FAPiçin yapı optimizasyonu sonuçları.

	Bu çalışma	Deneysel	Teori
a(A^0)	9.367	9.374[a]	9.368[a]
c(A^0)	6.869	6.888[a]	6.869[a]
C_{11}(GPa)	164.9	166.7[a]	164.6[a]
C_{12}(GPa)	55	50[b]	49[b]
C_{13}(GPa)	60	63[b]	60.3[a]
C_{33}(GPa)	145.4	139.6[a]	145.5[a]
C_{44}(GPa)	40	41[b]	43[b]
C_{55}(GPa)	40.2	66.3[a]	54.7[a]
C_{66}(GPa)	54	45[b]	45[b]
Bulk modülü B (GPa)	91.7	98.0[a]	91.8[a]

[a] [169], [b] [170]

Fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ için Şekil 3.68 a)'da örgü sabitlerinin toplam enerjiye bağlı değişimi b)'de optimizasyon sonucu görüntüsü verildi.

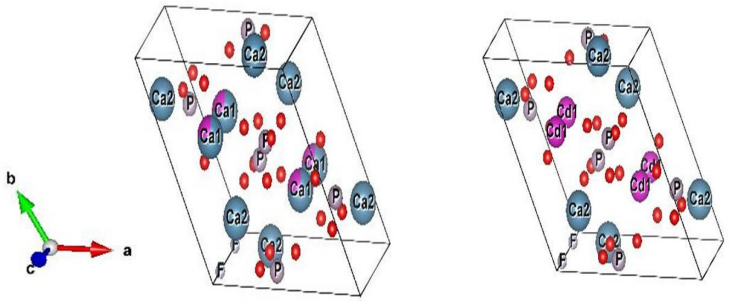


(a) (b)

Şekil 3.68 Fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ için a) örgü sabitlerinin toplam enerjiye bağlı değişimi b) optimizasyon sonucu görüntüsü.

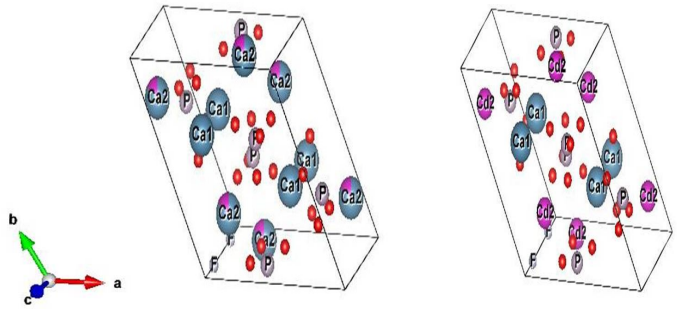
FAP sistemi için Şekil 3.69'da Ca1 bölgesinde a) 1/4 b) 1, Şekil 3.70'de Ca2 bölgesinde a) 1/6 b) 1 oranında Cd katkılı FAP gösterimi verildi. Şekil3.69'in kimyasal

formu a) $Cd1Ca1_3Ca2_6(PO_4)_6F_2$ veb) $Cd1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$'dir. Şekil 3.70'in kimyasal formu a) $Ca1_4Ca2_5Cd2(PO_4)_6F_2$ ve b) $Ca1_4Cd2_6(PO_4)_6F_2$'dir.



(a) (b)

Şekil 3.69 Cd^{+2} katkılı FAP için Ca1 bölgesine a) 1/4 b) 1 oranında katkı edilmesi.



(a) (b)

Şekil 3.70 Cd^{+2} katkılı FAP için Ca2 bölgesine a) 1/6 b) 1 oranında katkı edilmesi.

Tablo 3.23'de Cd katkılı FAP için örgü sabiti deneysel sonuçlar ile birlikte karşılaştırmalı olarak verildi. Bilgimiz dahilinde Cd^{+2} katkı FAP için 3 kimyasal formul vardır. Bunlar $Ca_{7.96}Cd_{2.04}(PO_4)_6F_2$, $Ca_{6.95}Cd_{3.05}(PO_4)_6F_2$, $Cd_{10}(PO_4)_6F_2$'dır. Cd konsantrasyon oranları 2.04, 3.05 ve 10'dur [**171**]**.** FAP birim hücresinde Ca^{+2} iyonları iki farklı kristalografik bölgeye ayrılmıştır. 6 tane Ca2 iyonu altı katlı eksen, diğer 4 Ca1 iyonu üç katlı eksen boyunca konumlandığı bilinmektedir [**168**]**.** Bu yüzden bu tez çalışmasında Cd iyonları, Ca1 ve Ca2 olmak üzere iki farklı bölgeye katkı edildi. Ca1 bölgesine Cd^{+2} iyonu katkı etmek için 0, 1/4 ,2/4, 3/4 ,1 oranında Ca2 bölgesine Cd^{+2} iyonu katkı etmek için 0, 1/6 ,2/6, 3/6 ,4/6, 5/6, 1 oranında katkı yapıldı. $Ca_{7.96}Cd_{2.04}(PO_4)_6F_2$ kimyasal formu elde etmek için, Cd^{+2} iyonu sırasıyla Ca1 ve Ca2 bölgesine 0.51 (204/400) ve 0.34 (204/600) oranında katkı edildi. $Ca_{6.95}Cd_{3.05}(PO_4)_6F_2$ kimyasal formu elde etmek için, Cd^{+2} iyonu sırasıyla Ca1 ve Ca2 bölgesine 0.7625

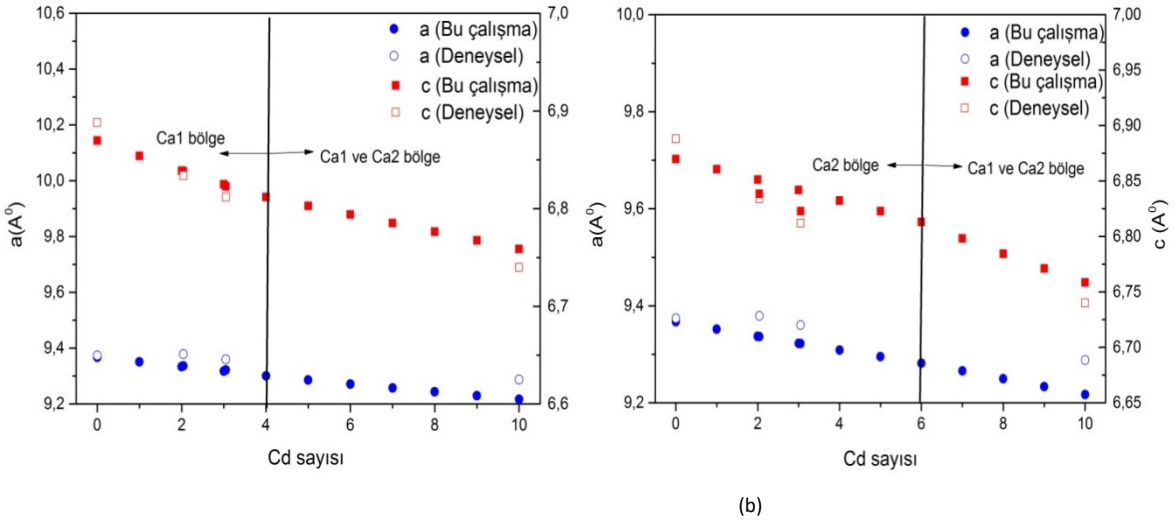
(305/400) ve 0.5083 (305/600) oranında katkı edildi. Elde edilen sonuçlar deneysel değerler ile kıyaslanıp birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

Tablo 3.23 Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için örgü sabiti sonuçları.

$Ca_{7.96}Cd_{2.04}(PO_4)_6F_2$			
	Bu çalışma		Deneysel
	Ca1 Bölge	Ca2 Bölge	
	$Ca1_{1.96}Cd1_{2.04}Ca2_6(PO_4)_6F_2$	$Ca1_4Ca2_{3.96}Cd2_{2.04}(PO_4)_6F_2$	
a(A^0)	9.333	9.336	9.379[a]
c(A^0)	6.838	6.850	6.834[a]
$Ca_{6.95}Cd_{3.05}(PO_4)_6F_2$			
	Bu çalışma		Deneysel
	Ca1 Bölge	Ca2 Bölge	
	$Ca1_{0.95}Cd1_{3.05}Ca2_6(PO_4)_6F_2$	$Ca1_4Ca2_{2.95}Cd2_{3.05}(PO_4)_6F_2$	
a(A^0)	9.316	9.322	9.360[a]
c(A^0)	6.822	6.841	6.812[a]
$Cd_{10}(PO_4)_6F_2$			
	Bu çalışma	Deneysel	
a(A^0)	9.2169	9.2880[a]	
c(A^0)	6.7586	6.6943[a]	

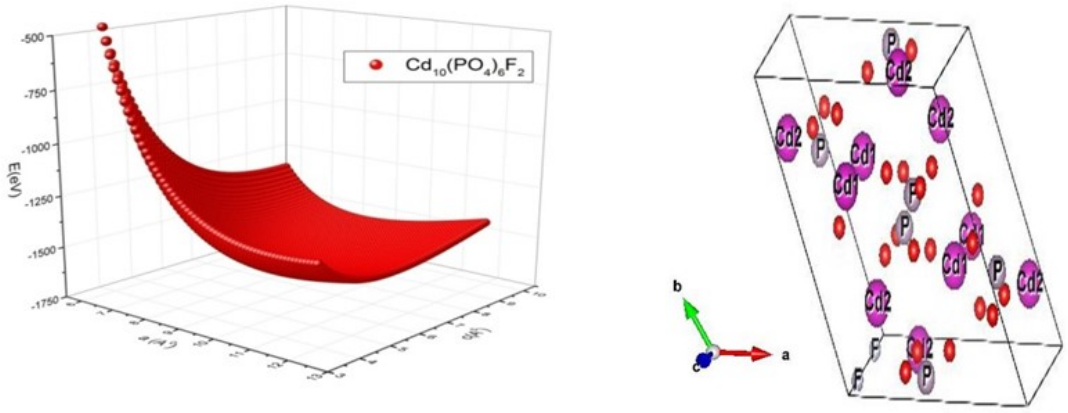
[a] [171]

Şekil 3.71'de Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için (a) Ca1 b) Ca2 bölgede ve birim hücrede (Ca1 ve Ca2 bölge) Cd^{+2} iyonun sayısına bağlı örgü sabiti değişimi verildi. Deneysel değerler kaynak [171]'den alındı. Cd^{+2} iyonu, Ca^{+2} iyonundan daha küçük atomik yarıçapa sahip olduğu için Ca^{+2} iyonu Cd^{+2} iyonu ile FAP sistemi içinde yerdeğiştirdiğinde katkı edilen Cd^{+2} iyonu sayısı arttıkça örgü sabitleri (a ve c) azalır. Şekil 3.71 a)'da ilk önce Cd^{+2} iyonu Ca1 bölgesine daha sonra tüm birim hücreye katkı edildi. Şekil 3.71 b)'de ise ilk önce Cd^{+2} iyonu Ca2 bölgesine daha sonra tüm birim hücreye katkı edildi.



Şekil 3.71 Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için (a) Ca1 b) Ca2 bölgede ve birim hücrede (Ca1 ve Ca2 bölge) Cd^{+2} iyonun sayısına bağlı örgü sabiti değişimi.

Cd^{+2}iyon katkılı fluorapatite $Cd_{10}(PO_4)_6F_2$ için Şekil 3.72 a)'da örgü sabitlerinin toplam enerjiye bağlı değişimi b)'de optimizasyon sonucu görüntüsü verildi.



(a) (b)

Şekil 3.72 Cd^{+2} iyon katkılı fluorapatite $Cd_{10}(PO_4)_6F_2$ için a) örgü sabitlerinin toplam enerjiye bağlı değişimi b) optimizasyon sonucu görüntüsü.

Sistemin en karalı olduğu durum minimum enerjiye sahip olduğu durumdur. $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ sistemi için minimum enerjiye karşılık gelen a(A^0) ve c(A^0) örgü sabiti değerleri sırasıyla 9.367 A^0 ve 6.869 A^0 ile $Cd_{10}(PO_4)_6F_2$ sistemi için minimum enerjiye karşılık gelen a(A^0) ve c(A^0)örgü sabiti değerleri ise 9.216 A^0 ve 6.758 A^0 olarak bulundu. Bu değerler sırasıyla Şekil 3.68ve 3.72'den $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ için -1573.080 eV ile $Cd_{10}(PO_4)_6F_2$ için -1581.6314 eV minimum enerji değerlerine karşılık gelmektedir.

Tablo 3.24 ve 3.25'da sırasıyla Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için Ca1 bölge, Ca2 bölge ve bütün birim hücresi bölgesinde elastik sabit değerlerinin Cd iyonun sayısına bağlı değişimi verildi. Elastik sabit hacim ile ters orantılıdır. Katkı edilen Cd^{+2} iyon sayısı arttıkça sistemin hacminin azaldığı ve elastik sabitindeğerlerinin arttığı gözlendi.

Tablo 3.24 Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için Ca1 bölgesinde elastik sabit değerinin Cd^{+2} iyonunun sayısına bağlı değişimi.

Formül	C_{11}= C_{22}(GPa)	C_{12}= C_{21}(GPa)	C_{13}=C_{23}=C_{31} =C_{32}(GPa)	C_{33}(GPa)	C_{44}= C_{55}(GPa)	C_{66}(GPa)
$Ca1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$	164.9005	55.4652	60.3236	145.4386	40.2066	54.7176
$Cd1Ca1_3Ca2_6(PO_4)_6F_2$	167.1603	55.6210	61.1006	150.9555	42.0231	55.7696
$Cd1_2Ca1_2Ca2_6(PO_4)_6F_2$	169.4976	55.8411	61.8925	156.4037	44.0112	56.8282
$Cd1_3Ca1Ca2_6(PO_4)_6F_2$	171.9100	56.1339	62.7027	161.7653	46.1380	57.8881
$Cd1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$	174.3922	56.5065	63.5353	167.0425	48.3694	58.9429

Tablo 3.25 Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için Ca2 bölgesinde elastik sabit değerinin Cd^{+2} iyonunun sayısına bağlı değişimi.

Formül	C_{11}= C_{22}(GPa)	C_{12}= C_{21}(GPa)	C_{13}=C_{23}=C_{31} =C_{32}(GPa)	C_{33}(GPa)	C_{44}= C_{55}(GPa)	C_{66}(GPa)
$Ca1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$	164.9005	55.4652	60.3236	145.4386	40.2066	54.7176
$Ca1_4Ca2_5Cd2(PO_4)_6F_2$	167.9834	56.8048	60.6623	147.7636	40.8147	55.5893
$Ca1_4Ca2_4Cd2_2(PO_4)_6F_2$	171.2059	58.1711	60.9747	150.2641	41.3916	56.5174
$Ca1_4Ca2_3Cd2_3(PO_4)_6F_2$	174.5504	59.5604	61.2626	152.9504	41.9392	57.4950
$Ca1_4Ca2_2Cd2_4(PO_4)_6F_2$	177.9928	60.9660	61.5309	155.8269	42.4582	58.5134
$Ca1_4Ca2_1Cd2_5(PO_4)_6F_2$	181.5114	62.3831	61.7835	158.8956	42.9513	59.5641
$Ca1_4Cd2_6(PO_4)_6F_2$	185.0894	63.8098	62.0286	162.1769	43.4166	60.6398

Tablo 3.27'de Cd^{+2} iyon katkılı FAP sistemi için Cd^{+2} iyon sayısına bağlı bulk modülü değişimi verildi. Elastik sabit ile bulk modülü doğru orantılıdır. Katkı edilen Cd^{+2} iyon sayısı arttıkça sistemin bulk modülü arttığı gözlendi.

Tablo 3.26 Cd^{+2}iyon katkılı FAP sistemi için Cd^{+2} iyon sayısına bağlı bulk modülü değişimi.

Ca1 bölge		Ca2 bölge		Ca1 ve Ca2 bölge	
Formül	Bulk Modülü (GPa)	Formül	Bulk Modülü (GPa)	Formül	Bulk Modülü (GPa)
$Ca1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$	91.76493	$Ca1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$	91.76493	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	91.76493
$Cd1Ca1_3Ca2_6(PO_4)_6F_2$	93.34440	$Ca1_4Ca2_5Cd2(PO_4)_6F_2$	93.11788	$Ca_9Cd(PO_4)_6F_2$	93.11788
$Cd1_2Ca1_2Ca2_6(PO_4)_6F_2$	94.92332	$Ca1_4Ca2_4Cd2_2(PO_4)_6F_2$	94.51289	$Ca_8Cd_2(PO_4)_6F_2$	94.51289
$Cd1_3Ca1Ca2_6(PO_4)_6F_2$	96.50878	$Ca1_4Ca2_3Cd2_3(PO_4)_6F_2$	95.94864	$Ca_7Cd_3(PO_4)_6F_2$	95.94864
$Cd1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$	98.10894	$Ca1_4Ca2_2Cd2_4(PO_4)_6F_2$	97.42256	$Ca_6Cd_4(PO_4)_6F_2$	97.42256
		$Ca1_4Ca2_1Cd2_5(PO_4)_6F_2$	98.93242	$Ca_5Cd_5(PO_4)_6F_2$	98.93242
		$Ca1_4Cd2_6(PO_4)_6F_2$	100.48212	$Ca_4Cd_6(PO_4)_6F_2$	100.48212
				$Ca_3Cd_7(PO_4)_6F_2$	102.32542
				$Ca_2Cd_8(PO_4)_6F_2$	104.15256
				$CaCd_9(PO_4)_6F_2$	105.97169
				$Cd_{10}(PO_4)_6F_2$	107.79066

Tablo 3.28'de Cd^{+2} iyon katkılı fluorapatite için Cd^{+2} iyon sayısına bağlı yoğunluk değişimi verildi. Cd^{+2} iyonu ağırlığı Ca^{+2} iyonu ağırlığından daha yüksek olduğu için, katkı edilen Cd^{+2} iyonu sayısı arttıkça sistemin yoğunluğunun arttığı gözlendi.

Tablo 3.27 Cd^{+2} iyon katkılı fluorapatite için Cd^{+2} iyon sayısına bağlı yoğunluk değişimi.

Ca1 bölge		Ca2 bölge		Ca1 ve Ca2 bölge	
Formül	$\rho(g/cm^3)$	Formül	$\rho(g/cm^3)$	Formül	$\rho(g/cm^3)$
$Ca1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$	3.208564	$Ca1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$	3.208564	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	3.208564
$Cd1Ca1_3Ca2_6(PO_4)_6F_2$	3.458630	$Ca1_4Ca2_5Cd2(PO_4)_6F_2$	3.454376	$Ca_9Cd(PO_4)_6F_2$	3.454376
$Cd1_2Ca1_2Ca2_6(PO_4)_6F_2$	3.711205	$Ca1_4Ca2_4Cd2_2(PO_4)_6F_2$	3.702192	$Ca_8Cd_2(PO_4)_6F_2$	3.702192
$Cd1_3Ca1Ca2_6(PO_4)_6F_2$	3.966263	$Ca1_4Ca2_3Cd2_3(PO_4)_6F_2$	3.951979	$Ca_7Cd_3(PO_4)_6F_2$	3.951979
$Cd1_4Ca2_6(PO_4)_6F_2$	4.223819	$Ca1_4Ca2_2Cd2_4(PO_4)_6F_2$	4.203678	$Ca_6Cd_4(PO_4)_6F_2$	4.203678
		$Ca1_4Ca2_1Cd2_5(PO_4)_6F_2$	4.457246	$Ca_5Cd_5(PO_4)_6F_2$	4.457246
		$Ca1_4Cd2_6(PO_4)_6F_2$	4.712688	$Ca_4Cd_6(PO_4)_6F_2$	4.712688
				$Ca_3Cd_7(PO_4)_6F_2$	4.976958
				$Ca_2Cd_8(PO_4)_6F_2$	5.243594
				$CaCd_9(PO_4)_6F_2$	5.512578
				$Cd_{10}(PO_4)_6F_2$	5.783876

3.1.5 Grossular Sistemi

Bu bölümde Grossular $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ biyomateryalinin bulk ve nanoboyutta klasik MD simülasyon metodları ile elde edilen sonuçları verildi. Yapılan çalışmaların bir kısmı [**172**] yayın ve [**173**] poster bildiri yapıldı.

3.1.5.a Bulk Grossular Sistemi

Bu çalışmada Grossular $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ sistemi için MD simülasyonunda atomlararası etkileşmeler için kısa mesafeli Buckingham ve uzun mesafeli coloumb tipi etkileşme içeren iki cisimli Born-Mayer tipi potansiyeli kullanıldı.Buckingham tipipotansiyel parametreleri Tablo 3.29'de verildi. Potansiyel parametreleri kaynak **[**144**]**'den alındı.Tablo 3.29'de ki bütün etkileşmeler için ρ_{ij} değeri 0.29 A^0 ve sırasıyla Ca, Al, Si, O yükleri +2, +3, +4, -2 alındı.

Tablo 3.28 Grossular için Buckingham tipi potansiyel parametreleri.

Buckingham	A (eV)
Ca-Ca	4369.0100
Ca-Al	1359.3878
Ca-Si	1382.4811
Ca-O	3557.6200
Al-Al	312.0700
Al-Si	1574.7178
Al-O	1554.1210
Si-Si	1171.5201
Si-O	1848.7174
O-O	452.5051

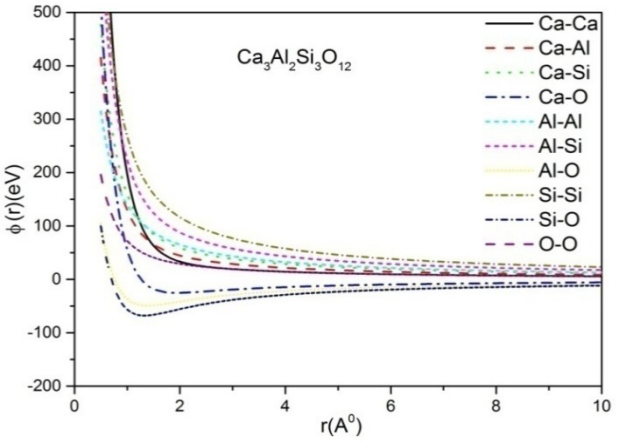
Bu çalışmada Born-Mayer tipi potansiyel parametreleri kullanılarak GULP ve LAMMPS programları ile 0K ve 0 GPa'da yapı optimizasyonu yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.30'da deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmalı olarak verildi.

Tablo 3.29 Grossular için yapı optimizasyonu sonuçları.

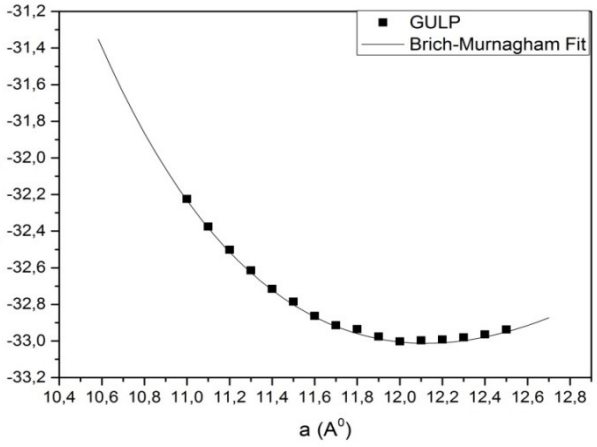
	GULP	LAMMPS	Deneysel
Örgü sabiti (A^0)	12.11	12.10	11.85[a]
Bulk Modülü (GPa)	214		173[b]
C_{11} (GPa)	391		321.7[c]
C_{12} (GPa)	126		98.3[b]
C_{44} (GPa)	113		104.6[c]
Yoğunluk (g/cm^3)	3.364		3.594[d]

[a] [174], [b] [175], [c] [176], [d] [177]

Şekil 3.73 a)'da Grossular için çiftler Born-Mayer tipi potansiyelin atomlararası b)'de GULP MD NVT kullanılarak, örgü sabitini 0.1 A^0 artırarak enerji örgü sabiti değişimi incelendive Brich Murnaghan fiti uygulandı. Brich Murnaghan fiti sonucunda minimum enerjiye karşılık gelen örgü sabiti değeri 12.10 A^0'dır.



(a)

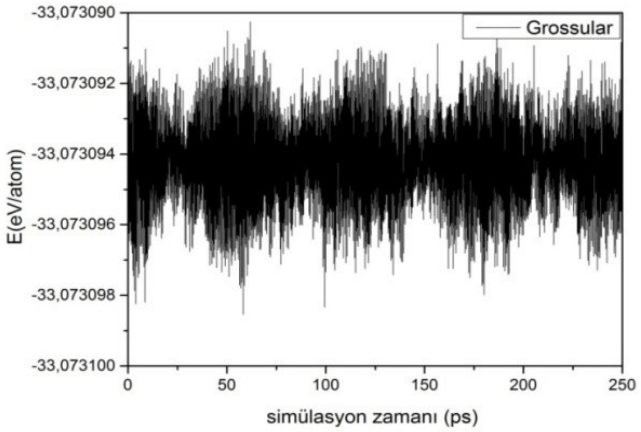


(b)

Şekil 3.73 Grossular için a) Born-Mayer tipi potansiyel b) örgü sabitinin enerjiye bağlı değişimi.

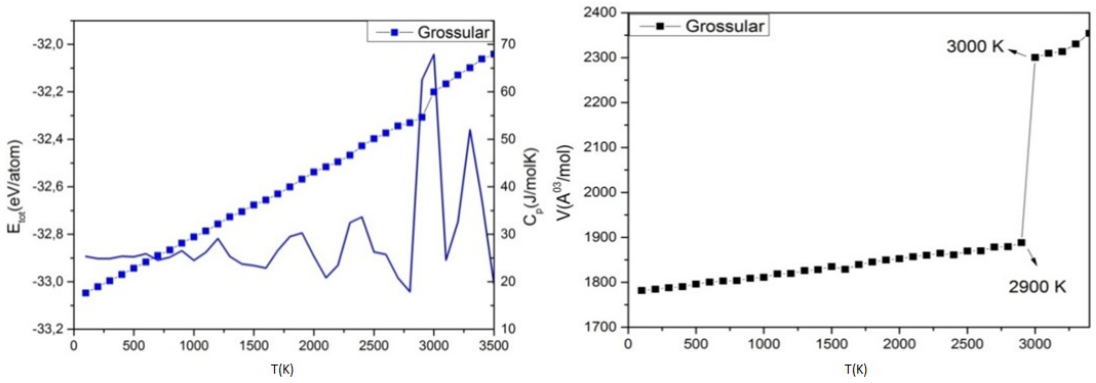
Grossular $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, 0 K'den 3500 K'e MD tekniği kullanılarak LAMMPS programı kullanılarak bulk özellikleri incelenmiştir. Ia-3d kübik uazy grubuna sahip birim hücresinde 160 atom bulunan grossular periyodik sınır koşulları kullanılarak 3x3x3 şeklinde çoğaltılmış 4320 atomdan oluşan bir hacimsel yapı elde edildi. Bulk sistem için sabit atom sayısı, sabit basınç ve sabit sıcaklık (NPT) periyodik sınır şartları kullanıldı. Sistem ΔT=100 K sıcaklık artışıyla 500000 adım 0.0005 ps zaman adımıyla 0 K'den 3500 K'e kadar ısıtıldı.

Şekil 3.74'de Grossular için toplam enerjinin simülasyon süresince değişimi verildi. Sistem -33.073094 eV/atom değerindeki toplam eneji etrafında salınım yapmaktadır ve toplam simülasyon süresi boyunca enerjideki değişim 0.000008 eV/atom değerindedir.



Şekil 3.74 Grossular için simülasyon süresince toplam enerjinin değişimi.

Şekil 3.75'de bulk grossular için a)'da enerji ve ısı sığasının sıcaklıla değişimi, b)'de hacmin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekil 3.75'de enerji ve hacim sıcaklık ile lineer bir artış göstermektedir. Erime sıcaklığında sistem sıvı faza geçer ve iyonik bağlar yok olur ve enerji ve hacim eğrisinde ani bir artış gözlenir. Erime sıcaklığı T_m=3000 K olarak gözlendi.

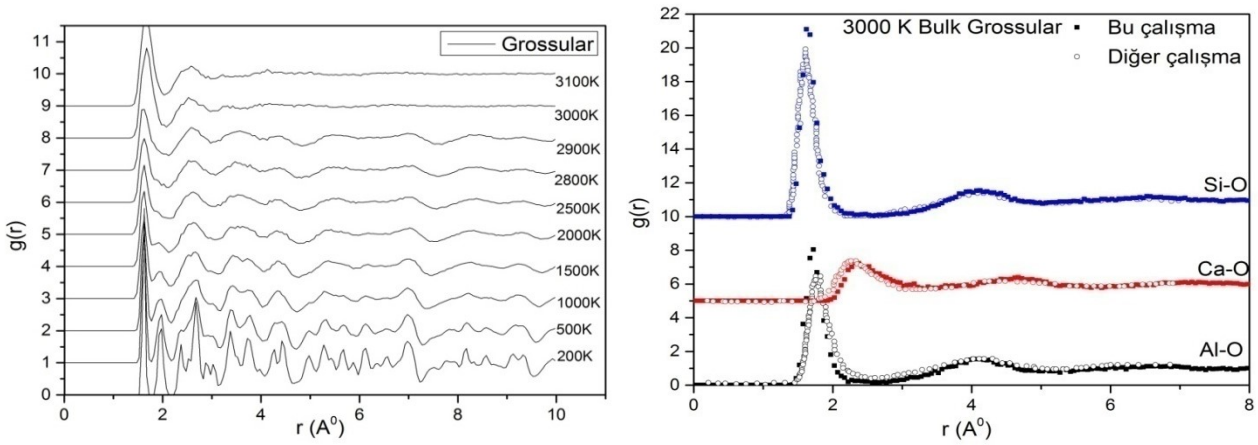


(a)

(b)

Şekil 3.75 Bulk grossular için a) toplam enerji ve ısı sığasının b) hacmin sıcaklıkla değişimi.

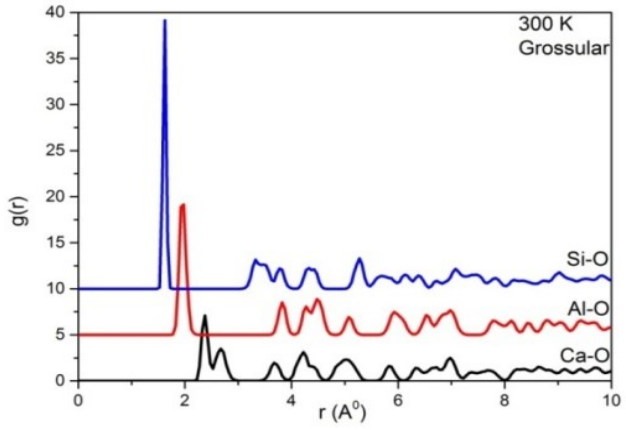
Şekil 3.76'da Bulk grossular için a) toplam radyal dağılım fonksiyonu b) 3000 K'de çiftler dağılım fonksiyonunun karşılaştırılması verildi. Radyal dağılım fonkisyonu g(r) sıvı ve amorfların çeşitli karakterlerini belirlemek için önemli bir niceliktir. Şekil3.76 a)'da 300 K'de bulk grossular katı bir davranış sergiler. İlk pik konumu 1.63A^0'dur. Sıcaklık arttıkça radyal dağılım fonksiyonunun pikleri genişler. 2900 K'de ikinci pikteki tümsekten dolayı grossular tamamen erimez fakat 3000 K'de pikler kaybolur ve tamamen erir ve sıvı faza geçer. Şekil 3.76 b)'de bulk grossular için 3000 K'de çiftler dağılım fonksiyonunun Haigis ve arkdaşları tarafından [**178**] hesaplanan datalar karşılaştırıldı. Şekil 3.76 b)'de Si-O, Al-O kısa mesafe etkileşmlerde aktif iken Ca-O orta mesafe etkileşmelerde aktiftir. Si-O ve Al-O'ın ilk piki hemen hemen eşittir fakat Ca-O'ın ilk piki bunlardan 1.7 A^0 daha büyüktür.



(a) (b)

Şekil 3.76 Bulk grossular için a) toplam radyal dağılım fonksiyonu b) 3000 K'de çiftler dağılım fonksiyonunun karşılaştırılması.

Şekil 3.77'de bulk grossular için 300K'de Ca-O, Al-O, Si-O için çiftler dağılım fonksiyonu verildi.Tablo 3.41'de, Şekil 3.77'deki 300 K'de bulk grossular için radyal dağılım fonksiyonundan Ca-O, Al-O ve Si-O için ilk pik uzaklığı hesaplanıp kaynak **[**13**]** ile karşılaştırmıştır.



Şekil 3.77 Bulk grossular için 300K'de Ca-O, Al-O, Si-O için çiftler dağılım fonksiyonu.

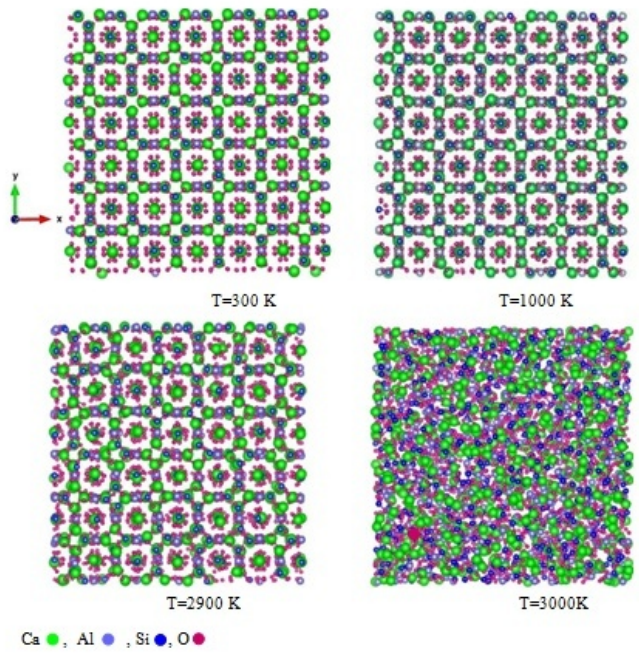
Tablo 3.30'deki pik konumları Şekil 3.77'de Ca-O, Al-O ve Si-O çiftleri için çiftler dağılım fonksiyonlarından elde edildi ve literatürle karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görüldü.

Tablo 3.30 Bulk grossular sistemindeki benzer olmayan çiftler için ilk pik konumları.

	Bu çalışma	Literatür[a]
Ca-O	2.37	2.4
Al-O	1.95	1.70
Si-O	1.63	1.70

[a] [13]

Şekil 3.78'de grossular için farklı sıcaklıktaki simülasyon görüntüleri verildi. Şekil 3.78'den görüldüğü üzere 300 K grossular kristali (3x3x3) tamamı katı fazda ve kararlı, sıcaklık arttıkça atom konumlarında düzensizlik başlar 2900 K'de grossular erimeye başladığıve 3000 K'de tamamen erime gösterdiği ve sıvı olduğu gözlendi.



Şekil 3.78 Bulk grossular için farklı sıcaklıktaki simülasyon görüntüleri.

3.1.5.a Nano Grossular Sistemi

Bu çalışmada Grossular malzemesi için nanoküp ve kare nanotel sistemleri çalışıldı.

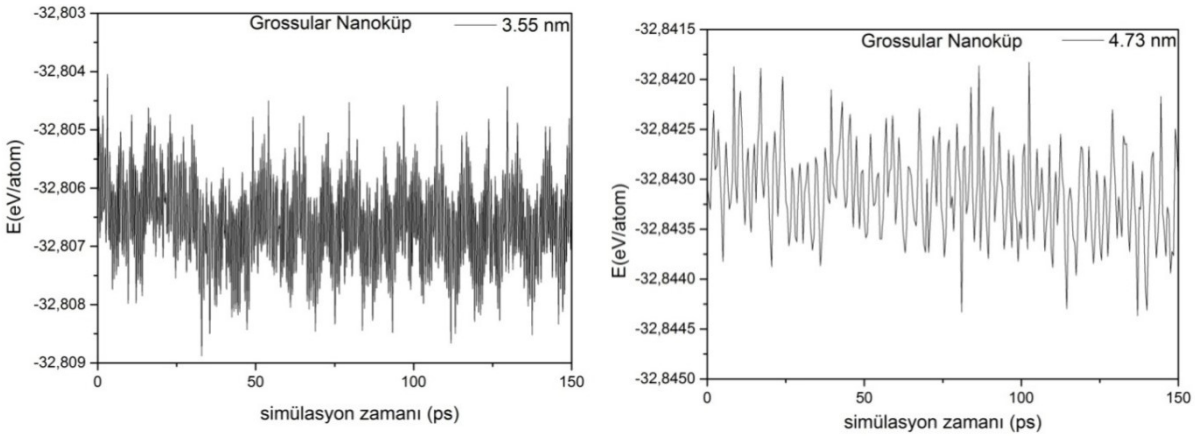
Grossular Nanoküp

Bu bölümde grossular nanoküp ile ilgili çalışmalar **[**179**]** poster bildiri yapılmıştır. Ia-3d kübik uzay grubuna sahip birim hücresinde 160 atom bulunan grossular periyodik sınır koşulları kullanılarak 3x3x3, 4x4x4 şeklinde çoğaltılıp nanoküp elde edildi ve nanoküp boyutunun iki katı kadar büyüklükte bir vakum içine konuldu. Nanoparçacık sistem için sabit atom sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (NVT) periyodik sınır şartları kullanıldı. Sistem ΔT=100 K sıcaklık artışıyla 300000 adımı ve 0.0005 ps zaman adımı ile 0 K'den 3500 K'e kadar ısıtıldı. Çalışılan her bir Grossular nanoküpün bir kenarının ebadı ve ona karşılık gelen atom sayıları Tablo 3.32 'de verildi.

Tablo 3.31 Grossular nanoküp içinebad ve atom sayıları.

Ebad	Atom sayısı
3.55 nm	4320
4.73 nm	10240

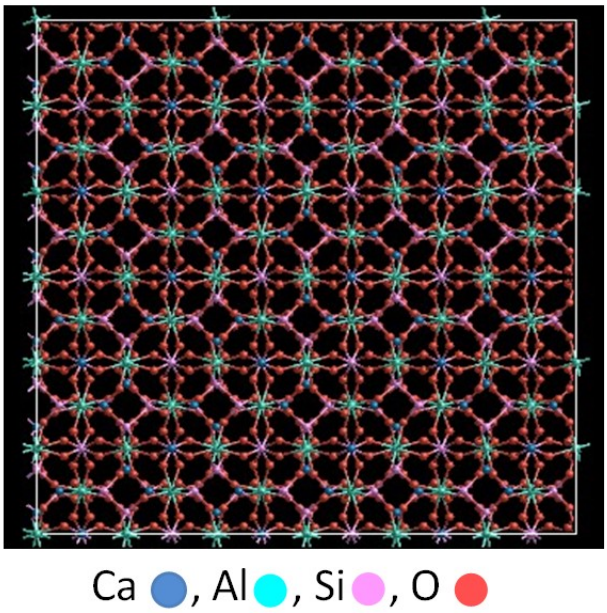
Şekil 3.79'da sırasıyla 3.55 ve 4.73 nm grossular nanoküp için simülasyon süresince enerji değişimi verildi. Şekil 3.79 a)'da3.55nm grossular nanoküp 32 ps simülasyon zamanına kadar -32.8065 eV/atom enerji değerinde salınım yaparken 32ps 'den sonra -32.8065 eV/atom enerji değerine düşüş yapıp daha sonra bu enerji değerinde salınım yapmaktadır. Aradaki bu enerji düşüş değeri ve toplam simülasyon süresi boyunca enerjide değerindeki değişim miktarı 0.004 eV/atom yani çok çok küçüktür. Şekil 3.79 b)'de 4.73 nm grossular nanoküp sistemi 100 ps simülasyon zamanına kadar enerji değeri bir azalış bir artış göstermektedir. Fakat 100 ps'den sonra sistem -32.8433 eV/atom enerji değerinde salınım yapmaktadır. Sonuç olarak 3.55 nm ve 4.73 nm grossular nanoküp 150 ps simülasyon zamanında sistem dengeye ulaştığı gözlendi.



(b)

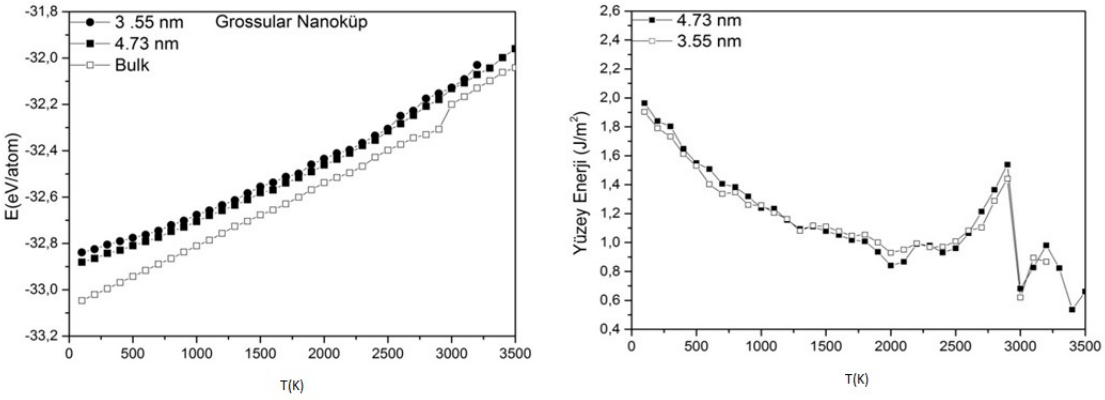
Şekil 3.79 Farklı ebadlardaki grossular nanoküp için simülasyon süresince enerji değişimi.

3.55 nm grossular nanoküp sistemi için Şekil 3.80' de 0 K'de görüntüsü verildi.



Şekil 3.80 Bir kenarı 3.55 nm olan grossular nanokübün 0 K'de ki görüntüsü.

Farklı ebadlardaki Grossular nanoküp sistemi için Şekil 3.81 a)'da toplam enerjinin ve b)'de yüzey enerjisinin sıcaklıkla değişimi verildi.



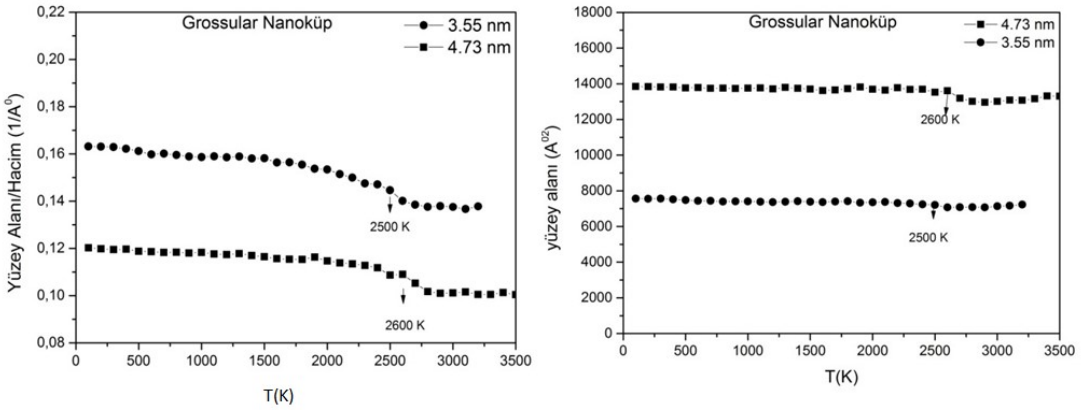
(a) (b)

Şekil 3.81 Farklı ebadlardaki Grossular nanokübün a) toplam enerji b) yüzey enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 3.81 a)'da grossular sistemi için bulk toplam enerjisi nanokübün toplam enerji değerinden küçüktür (daha negatif) ve nanoküp boyutu azaldıkça enerji değeri artmaktadır (daha pozitif). Toplam enerji eğrisinde bir keskin artış gözlenmemektedir ve bu grafiğe bakarak sistemin erime sıcaklığı hakkında yorum yapmak çok zordur. Şekil 3.81 b)'da grossular nanokübün yüzey enerjisinin sıcaklıkla değişimi verildi.Grossular nanoküp sistemi için sıcaklık arttıkça yüzey enerjinin azalmakta, 2500 K'de yüzey enerji ani olarak artmakta ve bulk erime noktası olan 2900 K'de yüzey enerji de sert bir düşüş gözlenmektedir. Sistem 1300 K'den sonra dış yüzeyde mobilite (hareketlilik) artmakta ve sıcaklık arttıkça hareketlilik daha hızlanmaktadır. Bulk'ın sıvı olduğu sıcaklıktan (3000 K) sonra bulk ve nanoküp toplam enerjileri aynı değere sahip olduğu için, yüzey enerjisi erime sonrası bulk limitine ulaştığı gözlendi. Erime öncesi nanokübün şekli değişmesinden dolayı yüzey enerjide bir salınım gözlenmektedir.

Erime hakkında yorum yapabilmek için yüzey alanı/hacim oranı ve yüzey alanının sıcaklıkla ilişkisine bakmak gerekir Grosssular nanoküp sistemi için Şekil 3.82 a)'da yüzey alanı hacim oranı ile sıcaklık ve b)'de yüzey alanı ile sıcaklık değişimi verildi. Şekil 3.82 a)'da yüzey alanı hacmin oranı,(6/nanokübün bir kenarının angstrom cinsinden değeri) 1'den küçük bir sayı olduğu olduğu için yüzey alanı hacmin oranı sıcaklıkla azalır. Sistemin şekli değişmesinden dolayı yüzey alanı hacim oranı ve yüzey

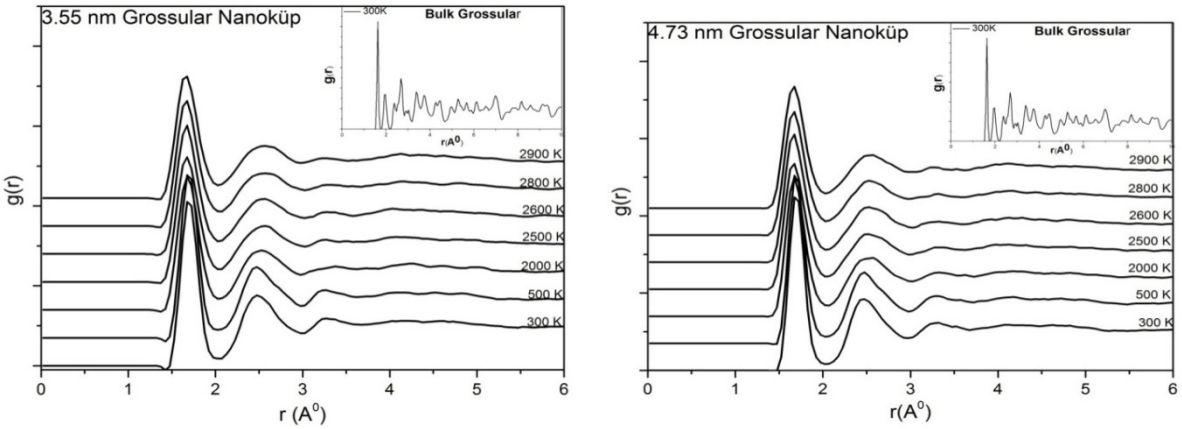
alanı değelerinde bir titreşim gözlenmektedir. 3.55 nm ve 4.73 nm grossular nanoküp sistemi için sırasıyla yüzey alanı hacim oranı ve yüzey alanında 2500 K ve 2600 K'de düşüş gözlenmektedir. Bu sıcaklıklar erime sıcaklığı olarak tanımlandı.



(a) (b)

Şekil 3.82 Farklı ebadlardaki Grossular nanokübün a) yüzey alanı hacim oranının b) yüzeyalanının sıcaklık iledeğişimi.

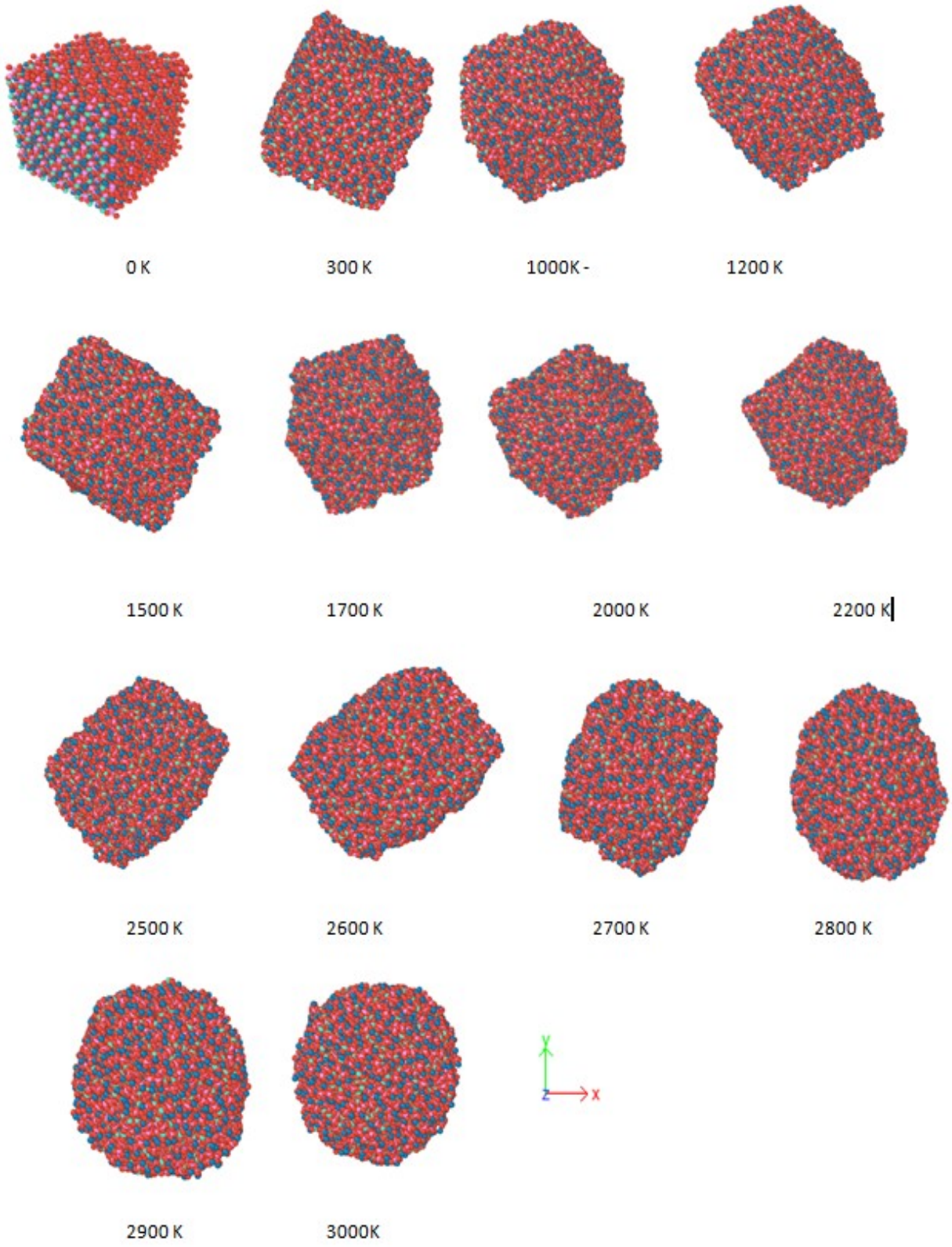
Farklı ebatlardaki Grossular nanoküp sistemi için Şekil 3.83'de toplam radyal dağılım fonksiyonu ve şeklin üst sağ köşesinde 300 K'de bulk grossular için toplam radyal dağılım fonksiyonu bulunmaktadır. 300 K'de bulk grossular için toplam radyal dağılım fonksiyonu keskin piklere sahip ve kristal formunu göstermektedir. Fakat 300 K grossular nanoküp toplam radyal dağılım fonksiyonu sadece ilk iki pik mevcut ve pikler yayvandır. 300 K grossular nanoküp amorf davranışı sergilemektedir. 3.55 nm ve 4.73 nm 'de sırasıyla sistem 2500 K ve 2600 K'de var olan ikinci pik kaybolmakta ve sistemin erimeye başladığı gözlendi. Sistemler 2900 K'de tamamen sıvıdır.



(a) (b)

Şekil 3.83 Farklı ebatlardaki grossular nanoküp için toplam radyal dağılım fonksiyonu.

Şekil 3.84'de bir kenarı 4.73 nm grossular nanokübün farklı sıcaklıktaki MD simülasyon görüntüleri verildi. Şekil 3.84'den görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça nanoküp nanoküreye dönüşmektedir. 2600 K'de 4.73 nm grossular nanoküp için erime noktasıdır. 2600 K'de ne nanoküp ne de nanoküredir. 2900 K'de nanoküp tamamen nanoküreye dönüşür ve tamamen sıvıdır.



Şekil 3.84 Bir kenarı 4.73 nm olan grossular nanokübün farklı sıcaklıklardaki MD simülasyon görüntüleri.

Grossular Kare Nanotel

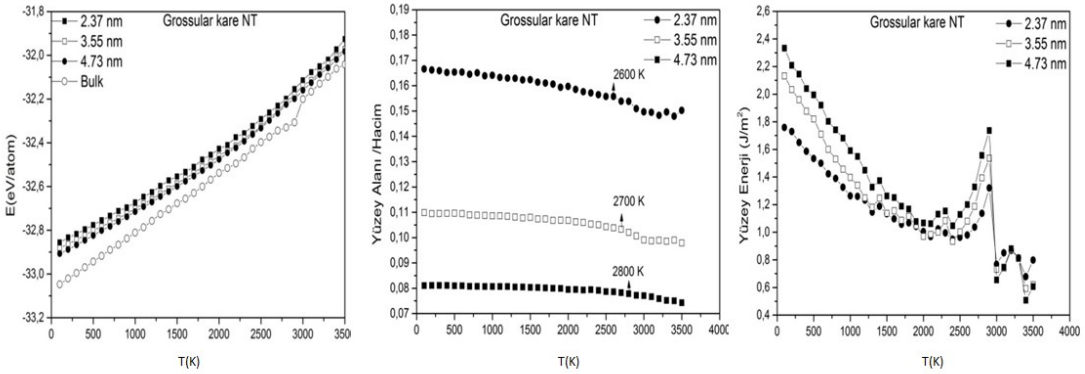
Ia-3d kübik uzay grubuna sahip birim hücresinde 160 atom bulunan grossular periyodik sınır koşulları kullanılarak 2x2x10, 3x3x10, 4x4x10 şeklinde çoğaltılıp kare nanotel elde edilmiş ve kare naotel için z ekseni sabit kalacak şekilde x ve y eksen boyutunun iki katı kadar büyüklükte bir vakum içine konuldu. Nano sistem için sabit atom sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (NVT) periyodik sınır şartları kullanıldı. Sistem ΔT=100 K sıcaklık artışıyla 60000 adımı ve 0.0005 ps zaman adımı ile 0 K'den 3500 K'e kadar ısıtıldı.11.8 nm boyunda ki her bir Grossular kare nanotelin bir kenarının ebadı ve onlara karşılık gelen atom sayıları Tablo 3.32'de verildi.

Tablo 3.32 Grossular kare nanotel için ebad ve atom sayıları.

Ebad	Atom sayısı
2.37 nm	6400
3.55 nm	14400
4.73 nm	25600

Grossular nanoküp sistemi için Şekil 3.85 a)'da toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi verildi. Şekil 3.85 a)'da grossular kare nanotel için bulk toplam enerjisi nanoparçacık toplam enerji değerinden küçüktür ve nanoparçacık boyutu azaldıkça enerji artmaktadır. Toplam enerji eğrisinde bir keskin artış gözlenememektedir. Grosssular kare nanotel sistemi için Şekil 3.85b)'de sıcaklık ile yüzey alanı hacim oranı değişimi verildi. Kare nanotel için yüzey alanı hacmin oranı, aynı kenarlı Şekil 3.82'de verilen nanoküp'lerden daha küçüktür. Şekil 3.85 b)'den görüldüğü üzere sistemin şeklinin değişmesinden dolayı yüzey alanı hacim oranında ani bir azalma gözlenmektedir. 2.73 nm, 3.55 nm ve 4.73 nm grossular kare nanotel sistemi için sırasıyla yüzey alanı hacim oranı 2600 K, 2700 K ve 2800 K'de ani düşüş gösterir. Bu sıcaklıklar erime sıcaklığı olarak tanımlanmıştır. Şekil 3.85 c)'de grossular nanokübün sıcaklıkla yüzey enerjisinin değişimi verildi. Grossular kare nanotel sistemi için sıcaklık arttıkça yüzey enerjinin azalıp artmaktadır. Sistem 1300 K, 2000 K, 2900 K ve 3400 K'de yüzey enerjide keskin düşüş, 1400 K, 2000 K, 2900 K ve 3500 K'de yüzey enerjide keskin artış gözlenmektedir. Bu durum dış yüzeyde mobilite (hareketlilik)

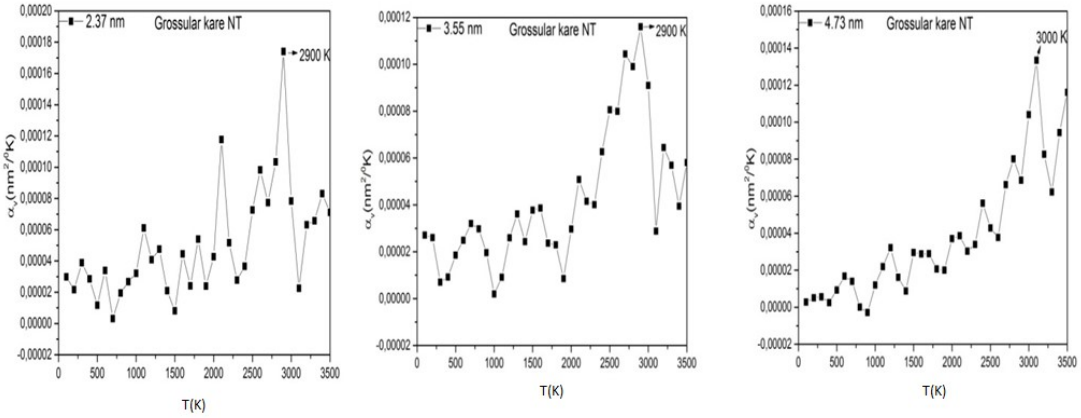
artmasından kaynaklanıp ve sıcaklık arttıkça hareketlilik daha hızlanmaktadır.Bulk'ın sıvı olduğu sıcaklıktan (3000 K) sonrabulk ve kare nanotel toplam enerjileri yaklaşık aynı değere sahip olur.Erime öncesi kare nanotelin şeklinin kenarlardan başlayarak değişmesinden dolayı yüzey enerjide bir salınım gözlendi.



(a) (b) (c)

Şekil 3.85 Farklı ebatlardaki grossular kare nanotel için a) toplam enerjininb) yüzey alanı-hacim oranının c) yüzey enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

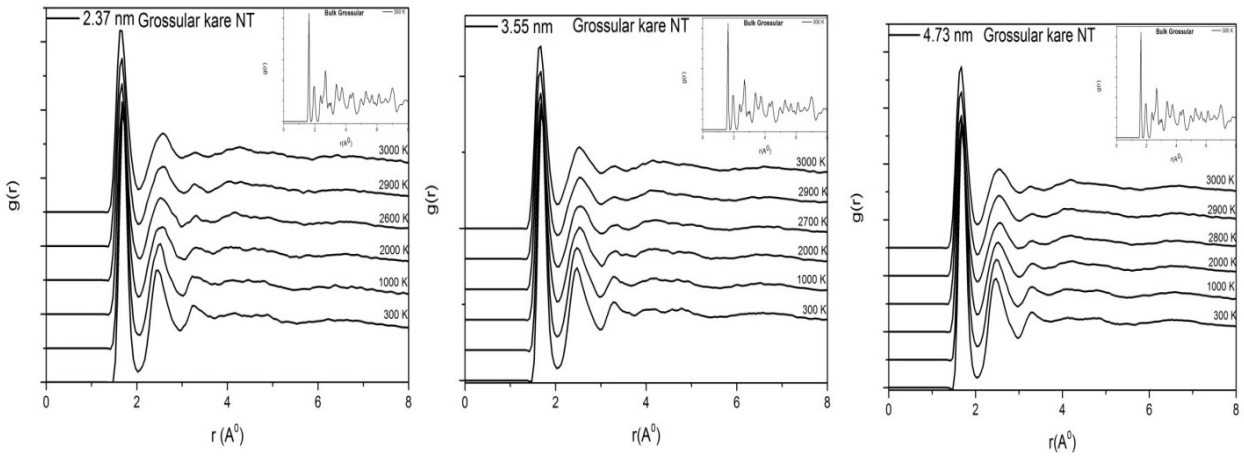
Şekil 3.86'da sırasıyla 2.37 nm, 3.55 nm, ve 4.73 nm grossular kare nanotel için sıcaklığa bağlı hacimsel genleşme katsayısı verildi. Hacimsel genleşmenin maksimum pik noktası erimenin tamamen gerçekleştiği sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Kare Nanotel için sıcaklık arttıkça hacimsel genleşme bir azalıp bir artarak salınım yapmakta ve erimenin tamamen gerçekleştiği sıcaklıkta keskin bir artış yapmaktadır. 2.37 nm, 3.55 nm, ve 4.73 nm grossular kare nanotel için bu keskin artışın gözlendiği sıcaklık sırasıyla 2900 K, 2900 K ve 3000 K'e karşılık gelmekte ve bu sıcaklıklar tamamen erimenin gerçekleştiği sıcaklığa karşılık gelmektedir.



(a) (b) (c)

Şekil 3.86 Farklı ebatlardaki Grossular kare nanotel için hacimsel genleşme katsayısı.

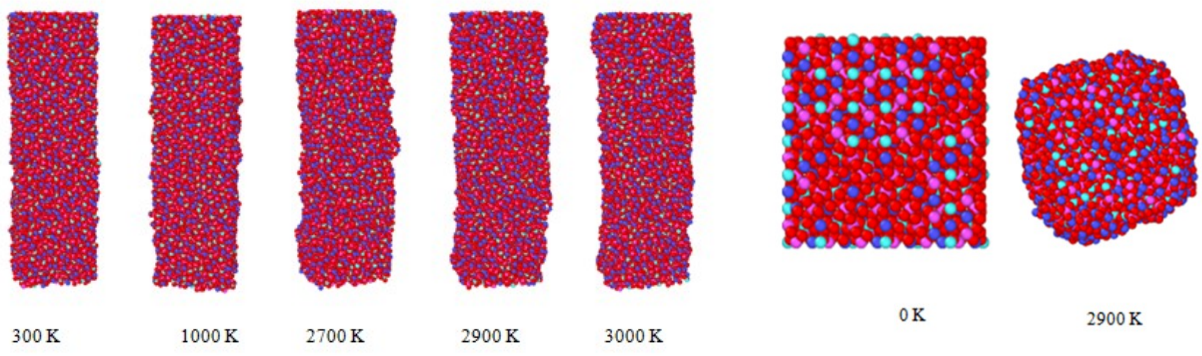
Şekil 3.87'de sırasıyla 2.37 nm, 3.55 nm, ve 4.73 nm grossular kare nanotel için toplam radyal dağılım fonksiyonu ve şeklin üst sağ köşesinde 300 K'de bulk grossular için toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi. 300 K'de bulk grossular için toplam radyal dağılım fonksiyonu keskin piklere sahip ve kristal formunu göstermektedir. Fakat 300 K grossular kare nanotel toplam radyal dağılım fonksiyonunda sadece ilk üç pik mevcuttur ve diğer pikler yayvandır. 2.37 nm, 3.55 nm ve 4.73 nm'de sırasıyla sistem 2900 K, 2900 K, 3000 K'de var olan ikinci pik beli belirsiz hala gelmekte ve sistem tamamen erimiştir. Sistemler 3000 K'de tamamen sıvıdır.



(a) (b) (c)

Şekil 3.87 Farklı ebatlardaki Grossular kare nanotel için toplam radyal dağılım fonksiyonu.

Şekil 3.88 a)'da 3.55 nm grossular kare nanotel sistemi için vakumsuz farklı sıcaklıkta MD simülasyonb)'de için 0 K ve 2900 K'de üstten görüntüleri verildi. Sıcaklık arttıkça sistem düzenli konumdan düzensiz konuma geçmektedir.Şekil 3.88b)'den görüldüğü üzere kare nanotel silindirik nanotele dönüşür.



(a) (b)

Şekil 3.88 Bir kenarı 3.55 nm olan grossular kare nanotel için a) faklı sıcaklıklarda önden ve b) 0 K ve 2900 K'da üstten MD simülasyon görüntüleri.

3.1.6 Bor Nitrür Sistemi

Bu bölümde Bor Nitrür (BN) malzemesi için bulk ve nano boyutta nanotüp ile yapılan çalışmalar sunuldu.

3.1.6.a Bulk Bor Nitrür Sistemi

MD simülasyonunda atomlararası etkileşmeler için Lennard-Jones (LJ) tipi potansiyel kullanıldı. Kaynak **[**119**]**'den alınan parametreler Tablo 3.33'de verildi. Bor (B) ve Nitrür (N) için yükler sırasıyla +1.05, -1.05 alındı. Tablo 3.45'de ZnS ve NaCl yapı BN için atom konumları verildi.

Tablo 3.33 BN için Lennard Jones potansiyel parametreleri.

	ε (eV)	σ (A^0)
B-B	0.0040796	3.453
B-N	0.00504934	3.409
N-N	0.0062496	3.365

BN için MD tekniği kullanılarak LAMMPS programı kullanılarak bulk özellikleri incelendi. ZnS ve kayatuzu NaCl olmak üzere iki yapıda bulunur. Her iki yapı birim hücresinde 8 atom bulunan BN periyodik sınır koşulları kullanılarak 4x4x4 şeklinde çoğaltılıp 512 atomdan oluşan bir hacimsel yapı elde edildi. Bulk sistem için sabit atom sayısı, sabit basınç ve sabit sıcaklık (NPT) periyodik sınır şartları kullanıldı. Sistem ΔT=500 K sıcaklık artışıyla 400000 adım 0.0025 ps zaman adımıyla 0 K'den 3000 K'e kadar 1000 ps toplam simülasyon süresi ile ısıtıldı.

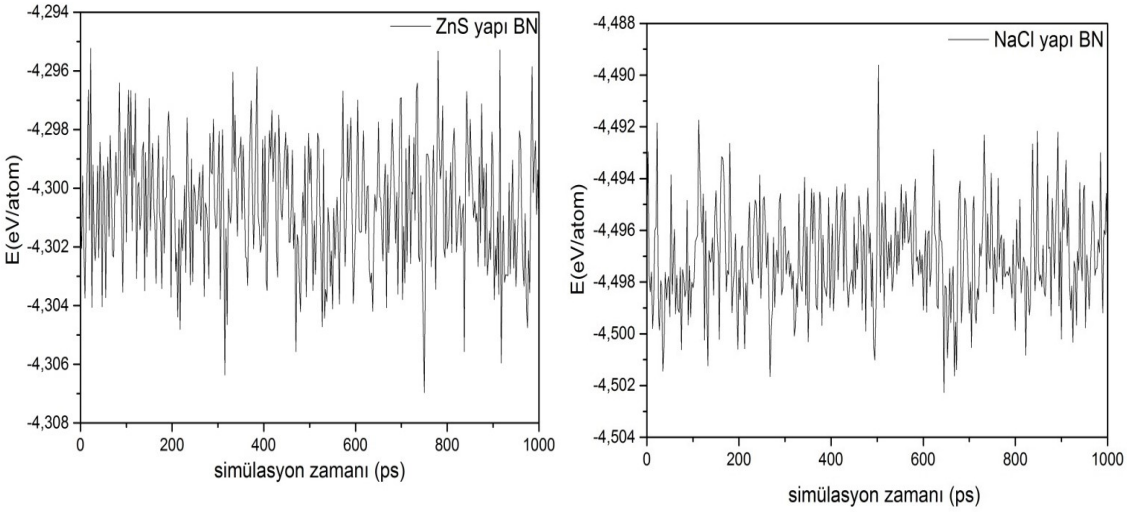
Tablo 3.34'te BN için 300 K'deki yapı optimizasyonu sonuçları verildi veliteratürle karşılaştırılıp sonuçların uyumlu olduğu gözlendi.

Tablo 3.34 BN için 300 K'deki yapı optimizasyonu sonuçları.

	ZnS yapı BN			NaCl yapı BN	
	Bu çalışma	Deneysel	Literatür	Bu çalışma	Literatür
Örgü sabiti (A^0)	3.432	3.615[a]	3.56[b], 3.77[b]	3.455	3.493[e]
Bulk modülü (Mbar)	3.69	3.69[c]	3.53[b], 4.12[b]	3.33	4.06[d]
C_{11} (GPa)	620	820[e], 712[f]		179	
C_{12} (GPa)	244	190[e]		411	
C_{44} (GPa)	686	480[e]		411	

[a] [180], [b] [18], [c] [181], [d] [182], [e] [183], [f] [184]

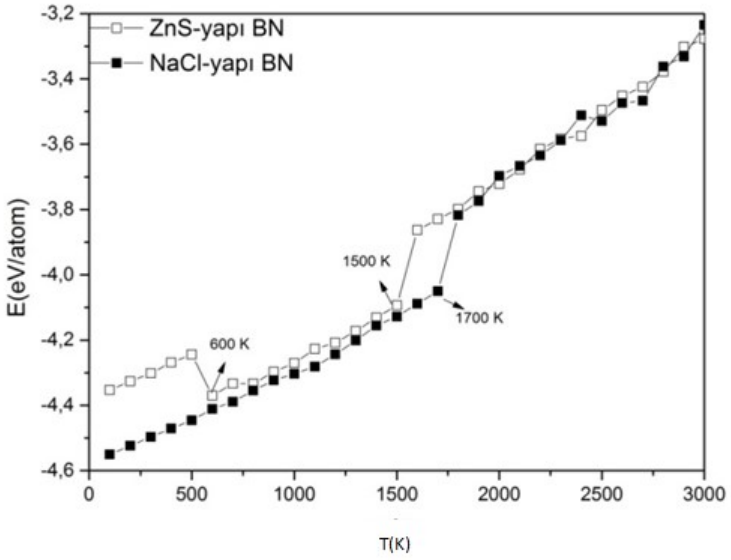
Şekil 3.89'da 300 K'de a) ZnS b) NaCl yapıdaki bulk BN için simülasyon süresince toplam enerjinin değişimi verildi.Toplam enerji belli bir değer etrafında salınım yapmaktadır. Başlangıçta bu salınımın genliği büyük olmasına rağmen, sonra simülasyon süresi arttıkça enerjideki değişim azalır. Bunun anlamı sistem ilk önce kararsız durumdadır daha sonra simülasyon süresi arttıkça kararsız durumdan kararlı duruma geçmektedir. Bu salınım sistem kararlı duruma geçene kadar sürmektedir.



(a) (b)

Şekil 3.89 Bulk a) ZnS yapıda BN b) NaCl yapıda BN için toplam enerjinin simülasyon süresince değişimi.

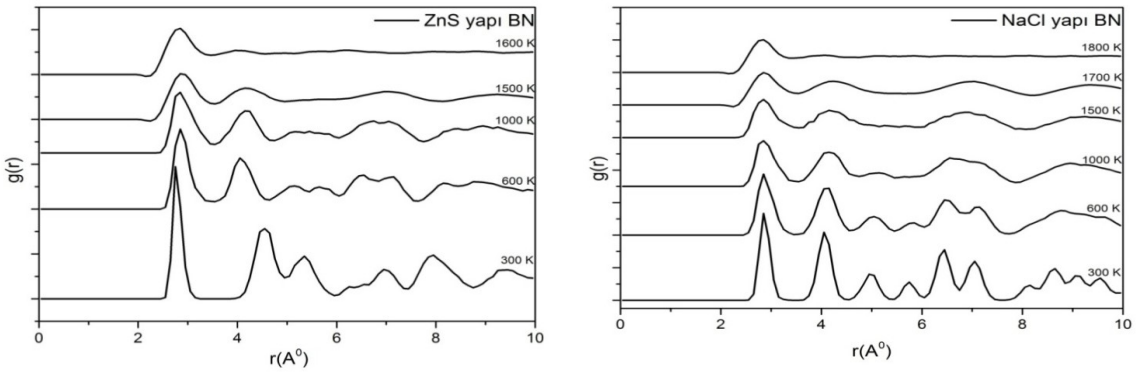
MD simülasyonların da bulk sistemlerin erime noktalarını belirlemede en iyi yollardan birisi termal özelliklerden toplam enerjinin sıcaklıkla değişimini incelemektir. Enerji eğrisindeki davranışa bakarak sistemin katı fazdan sıvı faza geçtiği sıcaklık hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Bu amaçla Şekil 3.90'da sistemin ZnS ve NaCl yapısındaki BN için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi verildi.



Şekil 3.90 ZnS ve NaCl yapıdaki bulk BN için enerjininsıcaklığa bağlı değişimi.

Sistemin kararlı olduğu yapı en düşük enerjiye sahip olduğu NaCl yapıdır. Enerjinin sıcaklıkla lineer olarak arttığı gözlenmektedir. Bu lineer artış ZnS yapı BN için 600 K'de sert bir düşüş gözlenmekte ve 600 K'de NaCl yapı ile ZnS yapı BN enerji eğrileri üst üste binmektedir bunun anlamı BN 600 K'de, kararsız olduğu ZnS yapıdan kararlı olduğu NaCl yapıya geçmektedir. Literatürde Cui ve arkadaşları tarafından [**89**] basınç ile BN için ZnS yapıdan NaCl yapıya geçtiği gözlenmiştir. Erime noktasında sistem var olan iyonik bağlarını yitirdiğinden sıvı durumuna geçmekte ve bu durum enerji eğrisinde ani artış ile belli olmaktadır. Enerji artışının gözlendiği sıcaklık değeri erime sıcaklığına karşılık gelmektedir. Ayrıca erime noktasında ısı sığasında anormal bir artış gözlenmektedir. Isıtılan BN için sırasıyla ZnS ve NaCl yapı için enerji sıcaklık eğrisinden 1500K ve 1700 K'de de ani bir artış gözlenmektedir . Ani artışın gözlendiği sıcaklık erime noktası olarak adlandırılır ve sıçramanın üst noktası 1600 K ve 1800 K tamamen sıvı olduğu sıcaklık olarak tanımlanır.

Bulk sistemler için atomlararası etkileşme potansiyelinin test edilebilirliğinin bir ölçüsü de sıvı fazdaki sistemin radyal dağılım fonksiyonudur. Şekil 3.91'de sırasıyla ZnS ve NaCl yapıdaki bulk BN için toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi.

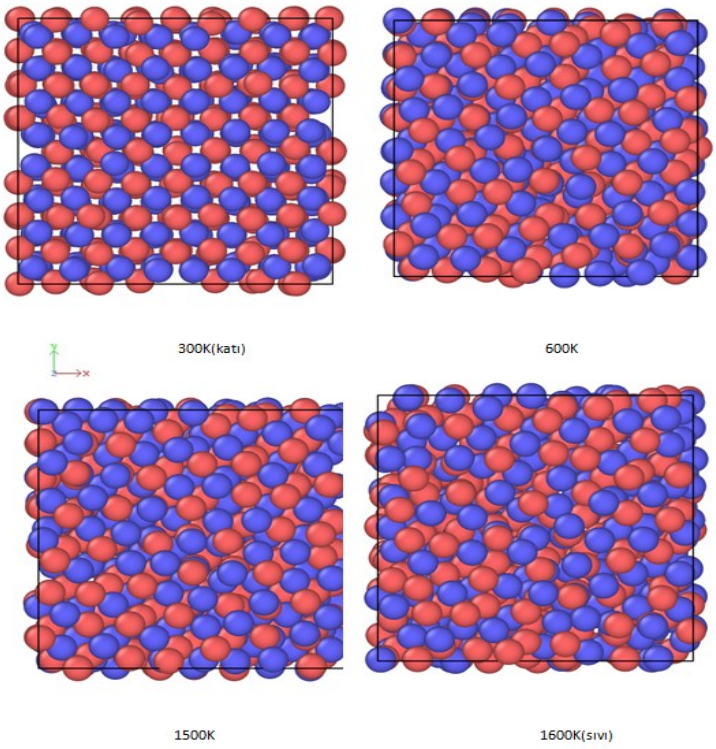


(a) (b)

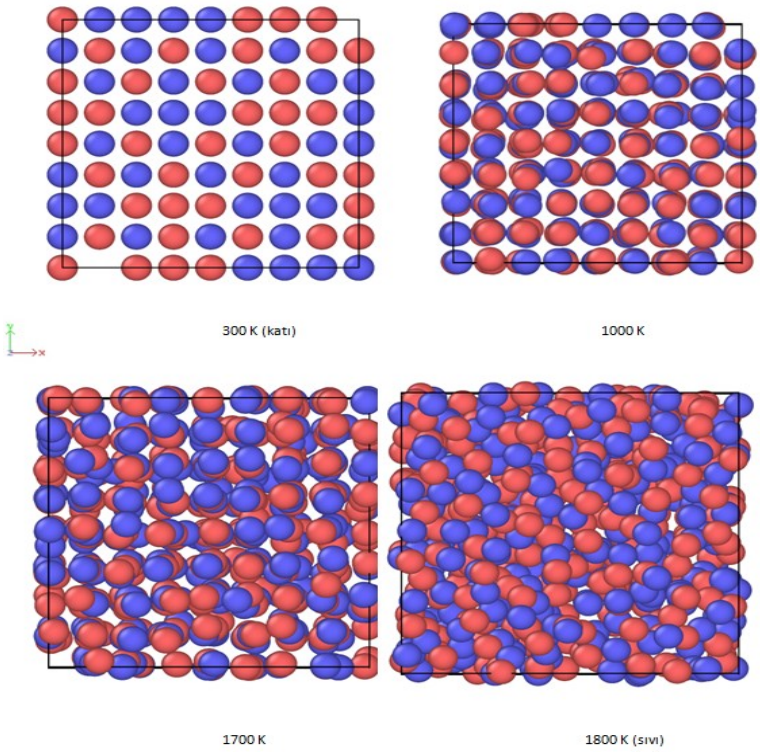
Şekil 3.91 a) ZnS b) NaCl yapıdaki bulk BN için toplam radyal dağılım fonksiyonu.

ZnS ve NaCl yapıdaki BN için 300 K'deki toplam radyal dağılım fonksiyonu katı davranışı sergilemektedir. ZnS ve NaCl yapıdaki BN 300 K'de keskin piklere sahip ve katı durumunda fakat farklı pik konumu ve genliğe sahiptir. Sıcaklık arttıkça TRDF'nın pikleri genişler. 600 K 'de her iki sistem hemen hemen aynı pik konumlarına sahip olmaktadır. 300 K'deki ZnS yapı BN'nin birinci ve ikinci pik konumu 600 K'de NaCl yapının birinci ve ikinci pik konumuna gelmektedir bunun anlamı BN 600 K'de ZnS yapıdan NaCl yapıya geçmektedir.ZnS ve NaCl yapıdaki BN için sırasıyla 1600 K ve 1800 K'de erime ile pikler tamamen kaybolduğu gözlendi.

Şekil 3.92 'de ZnS yapıdaki ve Şekil 3.93'de NaCl yapıdaki BN için MD simülasyon görüntüleri verildi.



Şekil 3.92 ZnS yapıdaki bulk BN için MD simülasyon görüntüleri.



Şekil 3.93 NaCl yapıdaki BN için MD simülasyon görüntüleri.

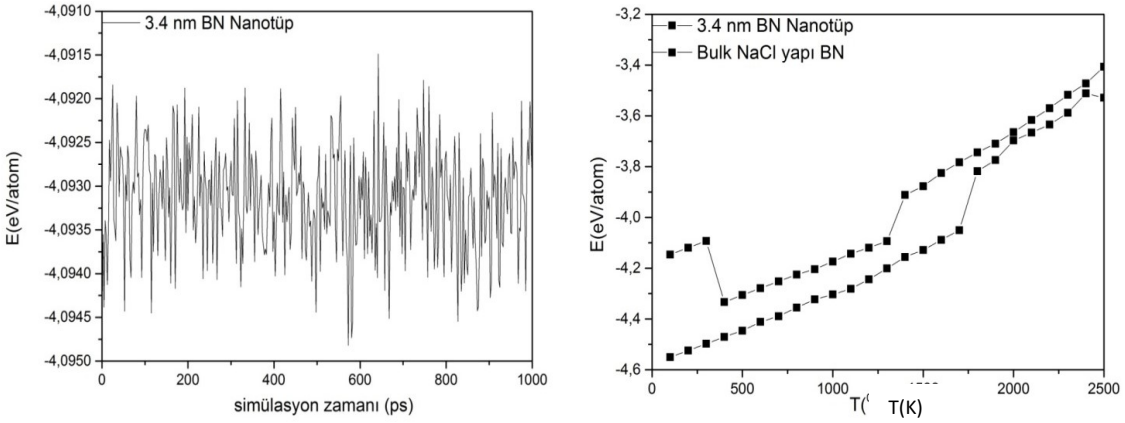
3.1.6.b Nano Bor NitrürSistemi

Bu bölümde Bor Nitrür (BN) malzemesi içinnanoboyutta nanotüp sistemi ile çalışıldı.

BN Nanotüp

VMD programı [**185**] kullanılarak BN nanotübü hazırlandı. Chiral endeksleri m=25, n=25 seçilmesi ile çapı 3.4 nm, boyu 14.6 nm olan BN nanotüp hazırlandı.Nanoparçacık sistem için sabit atom sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (NVT) periyodik sınır şartları kullanıldı. Sistem ΔT=500 K sıcaklık artışıyla 400000 adım 0.0025 ps zaman adımıyla 0 K'den 3000 K'e kadar 1000 ps toplam simülasyon süresi ile ısıtıldı.

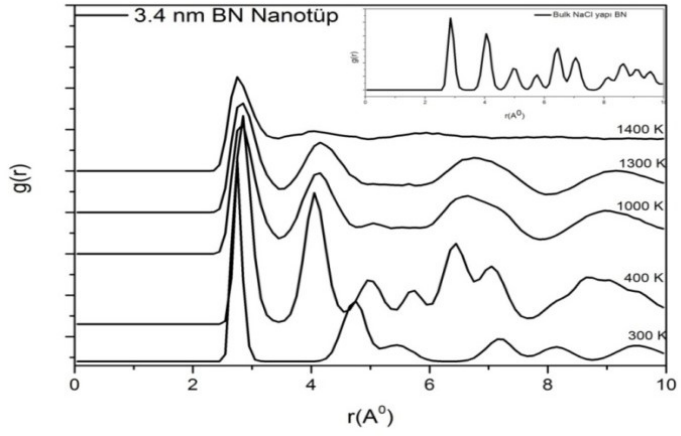
Şekil 3.94 a)'da 3.4 nm çaplı BNNT için toplam enerjinin simülasyon süresince değişimi verildi. Sistem -4.0930 eV/atom değerindeki toplam enerji etrafında salınım yapmaktadır ve toplam simülasyon süresi boyunca enerjideki değişim 0.0025eV/atom değerindedir. Sonuç olarak sistem 1000 ps simülasyon süresinde dengeye ulaşır. BNNT sistemi için Şekil 3.94 b)'de toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi verildi. Şekil 3.94 b) 'de BNNT toplam enerjisi, bulk BN toplam enerjisi değerinden büyüktür. 3.4 nm'lik BNNT'te 300 K'de sert bir düşüş gözlenmekte bu durum faz değişiminin olduğu anlamına gelmektedir. 1300 K'de sert bir artış gözlenmekte bu alt nokta erime noktası sıçramanın olduğu üst nokta ise tamamen sistemin eridiği sıcaklıktır.



(a) (b)

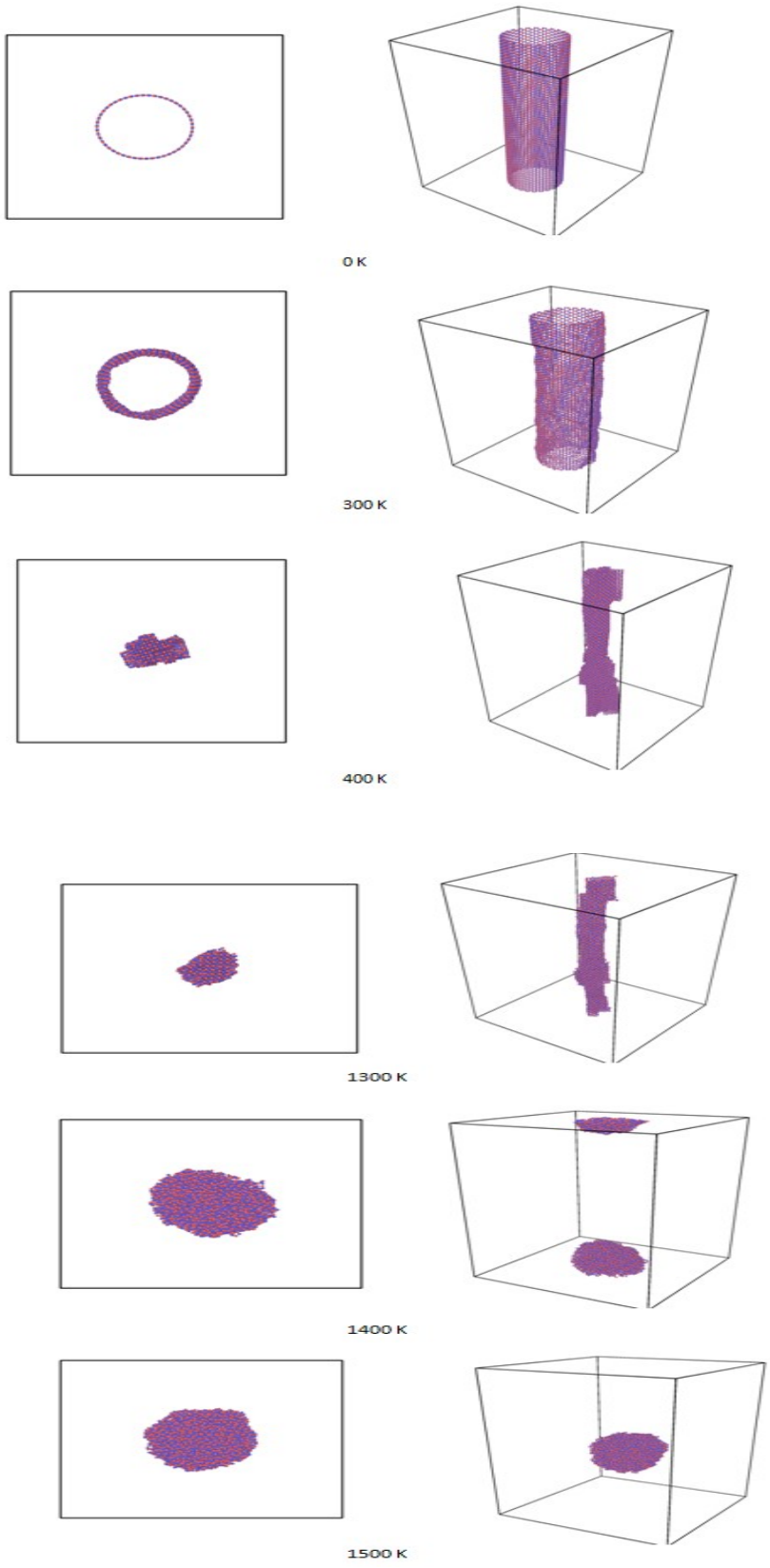
Şekil 3.94 3.4 nm çaplı BN nanotüp için toplam enerjinin a) simülasyon süresince b) sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 3.95'deçeşitli sıcaklıklarda 3.4 nm çaplı BN nanotüp için ve üst köşedeki resimde 300 K'de bulk NaCl yapı BN sistemi için toplam radyal dağılım fonksiyonu verildi. 300 K'de bulk NaCl yapı BN için kristal davranışı sergilerken 300 K'de BN nanotüp birinci pik konumu hemen hemen aynı iken ikinci pik konumunda yaklaşık 0.75 A^0 sağa doğru kayma gözlenmektedir. 400 K'de BN nanotüp sistemi için ikinci pik konumu, 300 K'de bulk BN sistemindeki ikinci pik konumuna gelmektedir. BN nanotüp sistemi için 300 K ile 400 K arasındaki toplam radyal dağılım fonksiyonunun farklı davranış sergilemesi BN notüp'ün faz değişimi göstermesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık arttıkça pikler yayvanlaşmakta ve 1000 K'de üçüncü ve dördüncü pik yok olmaktadır. 1400 K'de ikinci pikde tamamen yok olmakta sistem tamamen erimektedir.,



Şekil 3.95 3.4 nm çaplı BN nanotüp için toplam radyal dağılım fonksiyonu.(üst köşedeki resim 300 K'de bulk NaCl yapıdaki BN)

Şekil 3.96'da 3.4 nm çaplı BN nanotüp sistemi için farklı sıcaklıklardaki MD simülasyon görüntüleri verildi. 0 K'de 3.4 nm BN düzenli ve mükemmel bir görüntü sergilemekte iken 300 K'de sıcaklığın etkisi ile atomlar birbirine yaklaşmakta ve nanotüp boyunda hafif bir yamulma gözlendi. 400 K'de atomlar tamamen birbirine yaklaşıp içteki boşluk dolmuştur. Bu durum 3 şekilde gözlenmiştir. 1. durum enerji sıcaklık eğrisinde, enerjide sert bir düşüş 2. durum toplam radyal dağılım fonksiyonunda ikinci pik konumunun değişmesi ve 3. durum da MD simülasyon görüntüsünde atomların tamamen birbirine yaklaşmasıdır. 1300 K erime noktasında nanotüp boyunu korumaktadır atomlar arada boşluk kalmayacak şekilde birbirine yaklaşmıştır. 1400 K 'de vakumun tavan ve tabanındaki atomlar ayrılmıştır. 1500 K'de ise vakumun taban ve tavanındaki atomlar vakumun ortasında birleşmiş sistemin tamamen eridiği gözlendi.



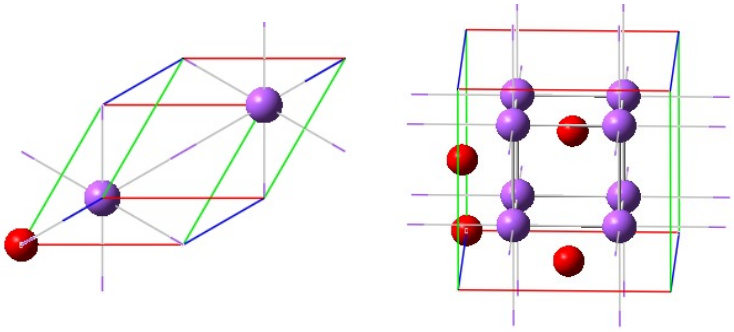
Şekil 3.96 3.4 nm çaplı BN nanotüp için farklı sıcaklıklardaki MD simülasyon görüntüleri.

3.2 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Hesaplamaları

Bu bölümde Na_2O ve Fluorapatit sistemleri için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları Gaussian03 [186] programı ile yapıldı. Bu çalışmada PBE [187] kuantum kimyasal metod (değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli) ve STO-3G [142] baz seti seçildi.

3.2.1 Na_2O Sistemi

Na_2O sistemi için konumlar kaynak [188]'den alındı. Şekil 3.97 a)'da GaussView programı ile görüntülenen 3 atomdan oluşan Na_2O ilkel hücre Şekil 3.97 b)'de 12 atomdan oluşan Na_2O birim hücre gösterilmektedir. Kırmızı renk oksijen, lila renk sodyum atomunu göstermektedir. Na_2O için Tablo 3.35'da geometrik optimizasyon sonuçları verildi. Optimizasyon Gaussian, GULP, LAMMPS olan üç farklı programda yapılıp sonuçlar deneysel ve literatür ile karşılşatırılıp uyumlu olduğu gözlendi.



(a) (b)

Şekil 3.97 GaussView ile Na_2O için a) ilkel hücre b) birim hücre gösterimi.

Tablo 3.35 Na_2O için geometrik optimizasyon sonuçları.

	Gaussian(PBE)	GULP	LAMMPS	Deneysel	Literatür
a (A^0)	4.9666317	5.55	5.55	5.55[a]	5.393[b]
b (A^0)	4.9666328	5.55	5.55	5.55[a]	5.393[b]
c (A^0)	4.9666321	5.55	5.55	5.55[a]	5.393[b]
α (^{0})	89.999965	90		90	
β (^{0})	90.000041	90		90	
γ (^{0})	90	90		90	
Toplam Enerji(Ryd) (birimhücre)	-789.203	-	-	-	-797.6686[c] -797.3796[d] -799.7230[d] -797.3862[e]
Toplam Enerji(Ryd) (ilkel hücre)	-197.300	-	-	-	-199.929[g]
Kohesif Enerji (Ryd) (ilkel hücre)	-	1.94	1.94	1.92[f]	1.93[h] 1.88[k] 1.91[l]

[a] [28], [b] [189], [c] [10], [d] [31], [e] [30], [f] [148,149,150], [g] [190], [h] [154], [k] [152], [l] [153]

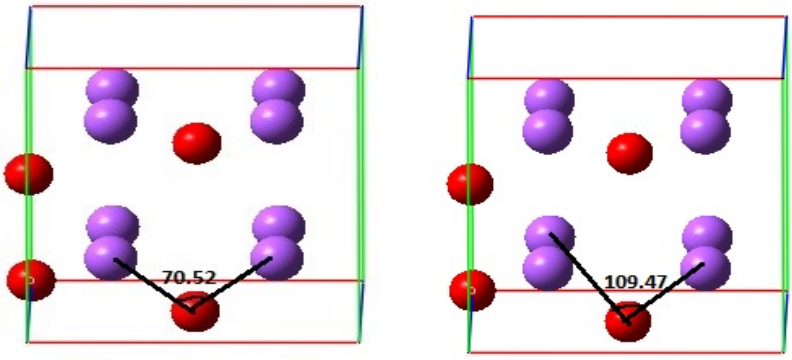
Tablo 3.36'de Na_2O için DFT hesaplamaları ile elde edilen bağ uzunlukları değerleri deneysel, teori ve literatür sonuçları ile birlikte verildi. Hesaplanan sonuçlar birbiri ile uyumludur.

Tablo 3.36 Na_2O için DFT hesaplamaları ile elde edilen bağ uzunlukları değerleri.

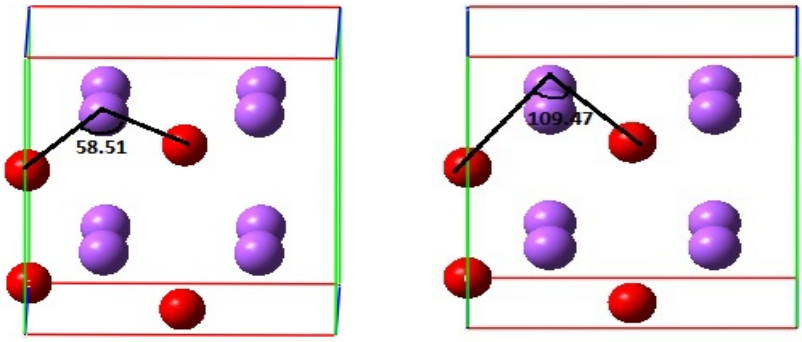
Bağ uzunluk (A^0)	Gaussian(PBE)	Literatür	Teori
Na-Na	2.483	-	2.750[c]
Na-O	2.150	2.403[a] 2.421[b]	2.403[c]
O-O	3.511	3.924[a]	3.923[c]

[a] [190],[b] [191][c], [156]

Na_2O için Şekil 3.98'de Na-O-Na Şekil 3.99'da O-Na-O arasındaki açı gösterimi verildi.



Şekil 3.98 Na_2O için Na-O-Na arasındaki açı gösterimi.



Şekil 3.99 Na_2O için O-Na-O arasındaki açı gösterimi.

Tablo 3.37'de Şekil 3.112 ve 3.113'de açı değerleri deneysel değerler ile kıyaslanarak verildi.Tablo 3.37'den görüldüğü üzere bağ açıları deneysel değerler ile uyumludur. Bu değerler fit edilmemiştir.

Tablo 3.37 Na_2O için DFT hesaplamaları ile elde edilen açı değerleri.

Açı (^{o})	Gaussian(PBE)	Deneysel[a]
O-Na-O	58.51	58.51
	109.47	109.47
Na-O-Na	70.52	70.52
	109.47	109.47

[a] [188]

3.2.2 FAP ve Mg^{+2}İyonu KatkılıFAP Sistemi

FAP için DFT hesaplamalarında kullanılan indirgenmiş konumlar kaynak [192]'den alındı ve Tablo 3.38'de verildi. FAP için atom sayıları Tablo 3.39'ta verildi.

Tablo 3.38 FAP için DFT hesaplmalarında kullanılan indirgenmiş konumlar.

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	x	y	z
Ca1	0.66667	0.33333	0.00100
Ca2	-0.00712	0.24227	0.25000
P	0.36895	0.39850	0.25000
O1	0.48490	0.32730	0.25000
O2	0.46670	0.58750	0.25000
O3	0.25750	0.34210	0.07050
F	0.00000	0.00000	0.25000

Tablo 3.39 FAP için atom sayıları

	Atom sayısı
Ca1	4
Ca2	6
P	6
O1	6
O2	6
O3	12
F	2
FAP	42

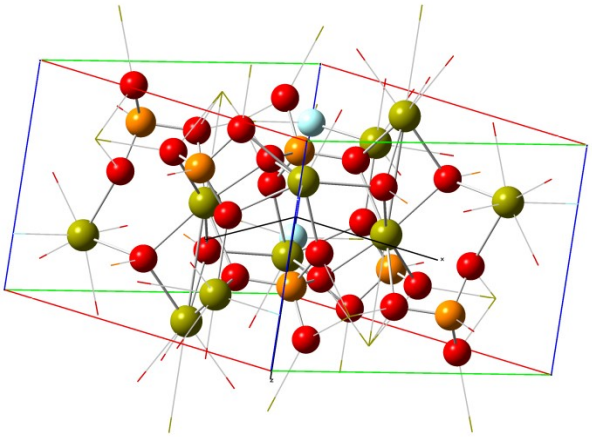
FAP için DFT-Gaussian geometrik optimizasyonu ile elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlar ile birlikte Tablo 3.40'da verildi.

Tablo 3.40 FAP için Gaussian ile geometrik optimizasyon sonuçları.

	Bu çalışma	Deneysel[a]
a(A^0)	9.4087317	9.3973
b(A^0)	9.4219336	9.3973
c(A^0)	7.0966011	6.8782
Hacim(A^{03})	629.10265	607.408
α	90.000659	90
β	90.00044	90
γ	119.96653	120

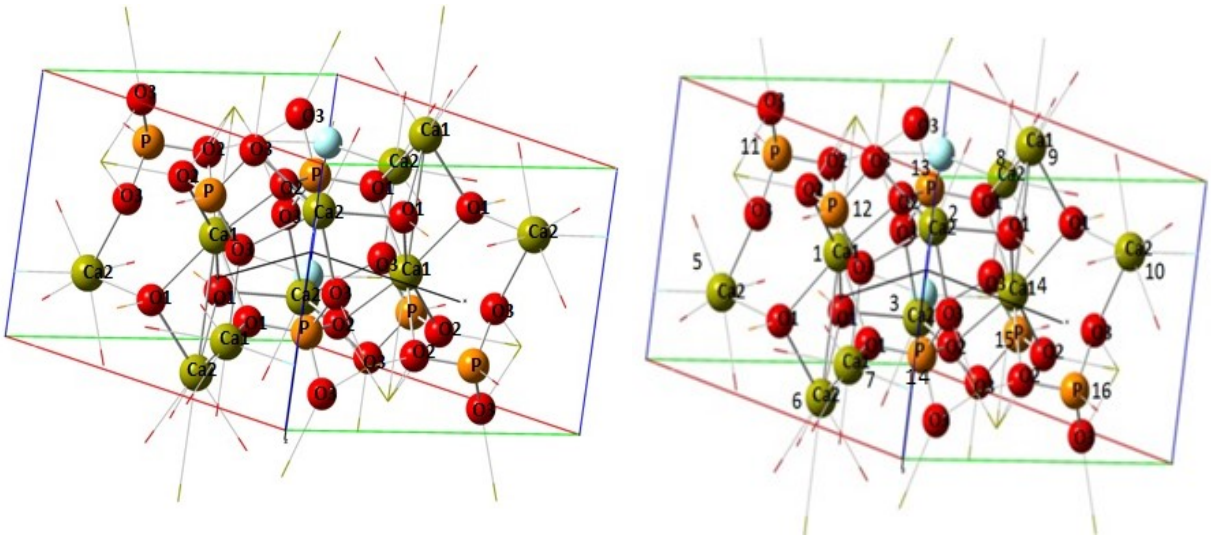
[a] [192]

Şekil 3.100 'de FAP birim hücre için Gaussian ile optimizasyon sonucu oratya çıkan görüntü verildi. Şekil 3.100'de Ca1 ile Ca2 (kalsiyum) atomu yeşil, P (fosfor) atomu turuncu, O1, O2, O3 (oksijen) atomu kırmızı, F (flor) atomu mavi renk ile gösterildi.



Şekil 3.100 FAP optimize edilmiş birim hücresinin Gaussview ile gösterimi.

Şekil 3.101'de FAP birim hücre element tipine göre a) etiketlenmiş b) bölgelere ayrılmış gösterimi verildi. Şekil 3.101'deki atomlara isimlendirme işlemi Şekil 3.100 ve Ref [79] daki gösterim karşılaştırılarak elde edildi. FAP için 10 tane Ca atomu olduğu için Ca tane ile O atomu arasındaki bağ uzunluklarını ölçmek için 10 bölgeye ayrıldı. 6 tane P atomu olduğu için P atomu ile O atomu arasındaki uzaklıkları ölçmek için 6 bölgeye ayrıldı. Sonuç olarak FAP 16 bölgeye ayrılmış şekilde bölgeler rakamlar ile işaretlenmiş ve Şekil 3.101 b)'de verildi.



(a) (b)

Şekil 3.101 FAP birim hücresinin a) element tipine göre etiketlenmiş b) bölgelere ayrılmış şekilde gösterimi.

FAP sistemi için Tablo 3.41'de Ca atomu ile F atomu Tablo 3.42'de Ca atomu ile O atomu arasındaki bağ uzunluk gösterimi verildi.

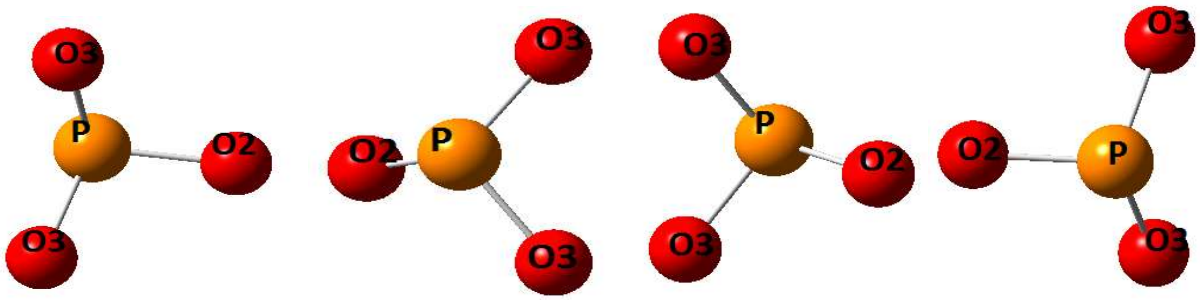
Tablo 3.41 FAP için farklı bölgelerdeki Ca-F atomları arasındaki bağ uzunluklarının gösterimi.

Bölge	Bağ uzunluk	Bu çalışma (A^0)
3	Ca2-F	2.30851
13	Ca2-F	2.31354

Tablo 3.42 FAP için farklı bölgelerdeki Ca-O atomları arasındaki bağ uzunluklarının gösterimi.

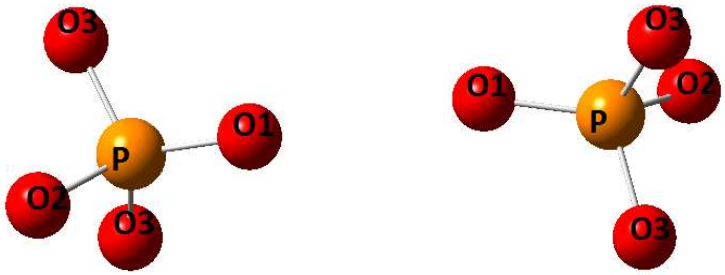
,	Bağ uzunluk	Bu çalışma (A^0)
	Ca1-01	2.44786
	Ca1-01	2.44282
1	Ca1-02	2.44186
	Ca1-02	2.44450
	Ca1-02	2.44570
	Ca1-03	2.44328
	Ca2-01	2.48974
2	Ca2-03	2.44725
	Ca2-03	2.44725
	Ca2-03	2.40249
	Ca2-01	2.48970
3	Ca2-02	2.33201
	Ca2-03	2.44725
	Ca2-03	2.40249
	Ca1-01	2.44786
	Ca1-01	2.44327
4	Ca1-01	2.44283
	Ca1-02	2.44569
	Ca1-02	2.44453
	Ca1-02	2.44184
5	Ca2-01	2.48914
	Ca2-03	2.40015
6	Ca2-01	2.44787
	Ca2-01	2.44281
7	Ca1-01	2.48074
8	Ca2-01	2.48075
9	Ca1-01	2.44282
	Ca1-01	2.44787
10	Ca2-01	2.48910
	Ca2-03	2.40014

Şekil 3.102-103'de sırasıyla 11.,12., 13.,14., 15., 16., bölgelerdeki PO_3, ile 13. ve 14. bölgedeki PO_4 gösterimi verildi.



(a) (b) (c) (d)

Şekil 3.102 FAP için (a) 11. (b) 12 (c) 15. d) 16. bölgelerde PO_3 gösterimi.



(a) (b)

Şekil 3.103 FAP için (a) 13. (b) 14. bölgelerdeki PO_4 gösterimi.

Şekil 3.102 -103'den elde edilen P atomu ile O atomu arasındakibağ uzunluk ve açıları ölçülerek Tablo 3.43-44'de verildi.

Tablo 3.43 FAP için farklı bölgelerdeki P-O atomları arasındaki bağ uzunluklarının gösterimi.

Bölge	Bağ uzunluk	Bu çalışma (A^0)
11	P-02	1.67252
	P-03	1.68730
	P-02	1.68731
12	P-02	1.67390
	P-03	1.68747
	P-03	1.68747
13	P-01	1.68419
	P-02	1.67380
	P-03	1.68806
	P-03	1.68807
14	P-01	1.68419
	P-02	1.67380
	P-03	1.68806
	P-03	1.68807
15	P-02	1.67390
	P-03	1.68747
	P-03	1.68747
16	P-02	1.67253
	P-03	1.68731
	P-03	1.68731

Tablo 3.44 FAP için farklı bölgelerdeki P-O atomları arasındaki bağ açılarının gösterimi.

Bölge	Bağ açısı	Bu çalışma (^{0})
11	O2-P-O3	103.04
	O2-P-O3	103.05
	O3-P-O3	103.97
12	O2-P-O3	102.91
	O2-P-O3	102.91
	O3-P-O3	103.92
13	O1-P-O3	114.32
	O1-P-O3	116.74
	O2-P-O3	102.88
	O2-P-O3	104.02
14	O1-P-O3	114.32
	O1-P-O3	116.74
	O2-P-O3	102.88
	O2-P-O3	104.02
15	O2-P-O3	102.91
	O2-P-O3	102.91
	O3-P-O3	103.92
16	O2-P-O3	103.04
	O2-P-O3	103.05
	O3-P-O3	103.97

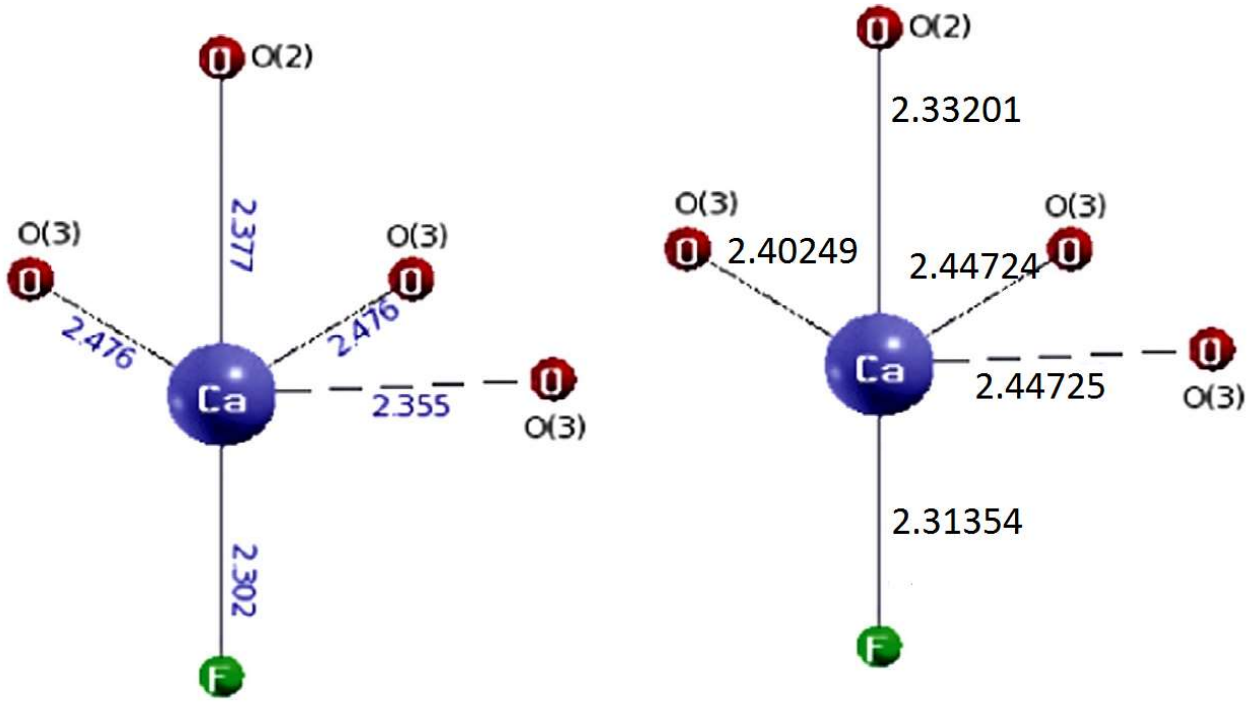
Tablo 3.45'da FAP için DFT-Gaussian ile elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açılarının aritmetik ortalaması <> verildi. <Ca2-F> için Tablo 3.41'deki Ca2 ile F atomu arasındaki bağ uzunluklarının aritmetik ortalaması alındı. <Ca1-O> ve <Ca2-O> için sırasıyla Tablo 3.42'deki Ca1 ile O atomu ve Ca2 ile O verilerin atomu arasındaki bağ uzunluklarının aritmetik ortalaması alındı. <P-O> için Tablo 3.43'deki P ile O atomu arasındaki bağ uzunluklarının aritmetik ortalaması alındı. <O-P-O> için Tablo 3.44'deki O atomu P atomu O atomu arasındaki bağ açılarının aritmetik ortalaması alındı. Tablo 3.45'da elde edilen sonuçlar kaynak [**80**] ile kıyaslandığında uyumlu bulundu.

Tablo 3.45 FAP için Gaussian ile elde edilen bağ uzunlukları ve<O-P-O> .

	Bu çalışma	Literatür[a]	Deneysel çalışma[a]
Bağ uzunluk (A^0)			
<P-O>	1.683	1.563	1.500
<Ca1-O>	2.446	2.556	2.512
<Ca2-O>	2.440	2.487	2.502
<Ca2-F>	2.311	2.302	2.306
Bağ açısı (^{0})			
<O-P-O>	105.77	109.43	109.43

[a] **[**80**]**

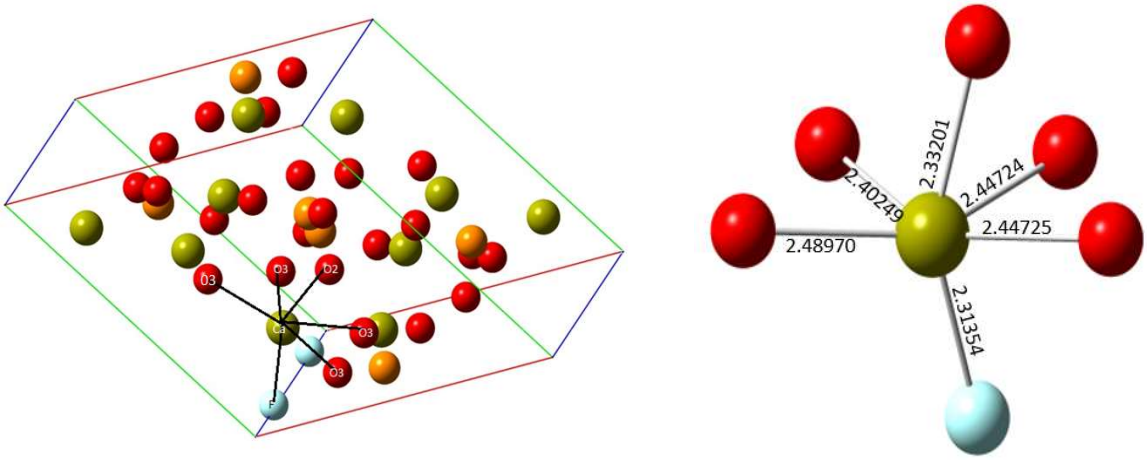
FAP sistemi için Şekil 3.104'te Ca2 polyhedral bölgesindeki bağ uzunlukları kaynak **[**80**]** deki aynı bölge ile karşılaştırılmıştır. Şekil 3.104'da a) kaynak [79] dan alınan ve b)'de bu tez çalışmasından elde edilen üç tane O3 ve bir tane O2 atomlarından oluşan Ca2 polyhedral bölgesi verildi.



(a) (b)

Şekil 3.104 FAP birim hücresinde üç tane O3 ve bir tane O2 atomlarından oluşan Ca2 polyhedral bölgesi bağ uzunluklarının karşılaştırılması a)[79] b) bu çalışma

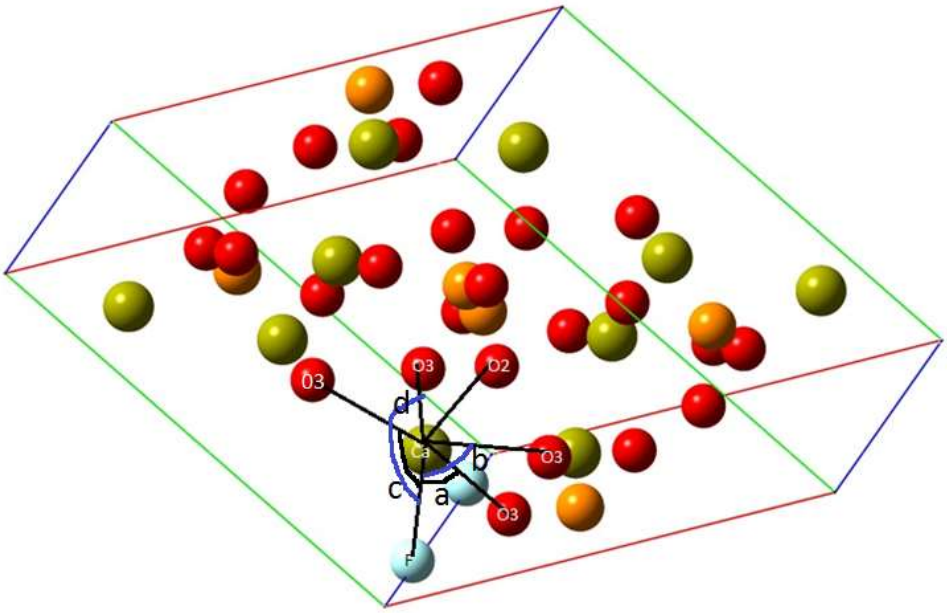
Şekil 3.105 a)'da Ca2 polyhedral bölge gösterimi b)'de bağ uzunluklarının verildiği dört tane O3 ve bir tane O2 atomlarından oluşan Ca2 polyhedral bölge verildi.



(a) (b)

Şekil 3.105 FAP birim hücresinde dört tane O3 ve bir tane O2 atomlarından oluşan Ca2 polyhedral bölgesi a) gösterimi b) bağ uzunlukları

Şekil 3.106'da FAP birim hücresinde polyhedral bölgedeki açı gösterimi verildi.



Şekil 3.106 FAP birim hücresinde polyhedral bölgede açı gösterimi.

Tablo 3.46'de Şekil 3.106'daki Ca, F, O atomlarından oluşan polyhedral bölgesindeki O atomu Ca atomu F atomu arasındaki bağ açıları a, b, c, d ile gösterilip , bulunan değerler kaynak **[**80**]** ile kıyaslandı.

Tablo 3.46 FAP için Gaussian ile elde edilen bağ açıları.

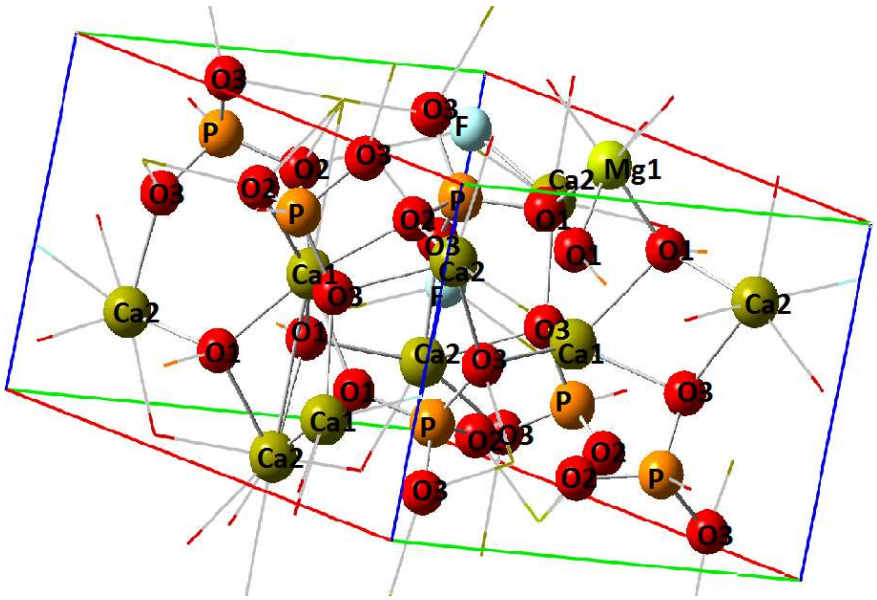
Bağ açısı (^{0})	Gösterimi	Bu çalışma	Literatür	Deneysel Çalışma
(O3-Ca2-F)	a	84.39	83.08	81.25
(O3-Ca2-F)	b	84.39	83.08	81.25
(O3-Ca2-F)	c	110.84	112.23	104.70
(O3-Ca2-F)	d	102.138	102.951	104.70

Mg^{+2} iyonu katkılı FAP

Bu çalışmada FAP birim hücresine Ca1 bölgesine sırasıyla 1'den 4 'e kadar Mg^{+2} iyonu katkı edildi. Bu sistemin kimyasal bileşeni $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$ 'dir.

1 tane Mg^{+2}iyonu katkılıFAP

FAP sisteminde 6 tane Ca2 atomu sabit tutulup 4 tane Ca1 atomundan 1 tanesinin yerine (9. Bölge) Mg katkı edildi. FAP birim hücresinde 9. Bölgedeki Ca1 atomu yerine Mg1 atomu yerleştirildi. Şekil 3.107'deFAP sisteminde Ca1 bölgesinde 9. bölgeye Mg katkılı birim hücre gösterimi verildi.

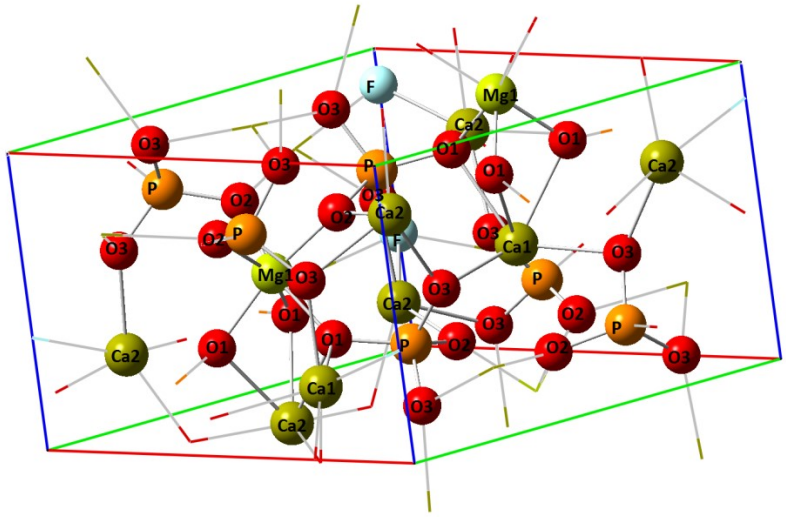


Şekil 3.107 Mg^{+2} iyonu katkılı FAP sistemi için 9. Bölgeye Mg^{+2} iyonu katkılı birim hücre gösterimi.

6 tane Ca2 atomu sabit tutulup 4 tane Ca1 atomundan 1 tanesinin yerine (9. bölgeye) Mg katkı edildi. Mg katkılı FAP sistemini katkısız FAP ile kıyaslarsak, 1. bölgede Ca1-03 bağının oluştuğu gözlendi. 2. bölgedeki Ca2-01 bağı kaybolduğu gözlendi. 3. bölgedeki Ca2-02 bağı yerine Ca2-03 bağ oluştuğu gözlendi. 4. Bölgenin tamamen değiştiği gözlendi. 7. bölgedeki Ca1-01 bağı yerine Ca1-03 bağı oluştuğu ve 3. bölgedeki Ca2-F bağının kaybolduğu gözlendi.

2 tane Mg^{+2}iyonu katkılıFAP

FAP sisteminde 6 tane Ca2 atomu sabit tutulup 4 tane Ca1 atomundan 2 tanesinin yerine Mg^{+2} katkı edildi. 1. ve 9. bölgedeki Ca1 atomları Mg^{+2}atomu yerleştirildi .Şekil 3.108'de FAP sistemi için 1. ve 9. Bölgeye Mg^{+2} katkılı element tipine göre etiketlenmiş birim hücre gösterimi verildi. Mg^{+2} iyon katkısı Ca1 bölgesine yapıldı.

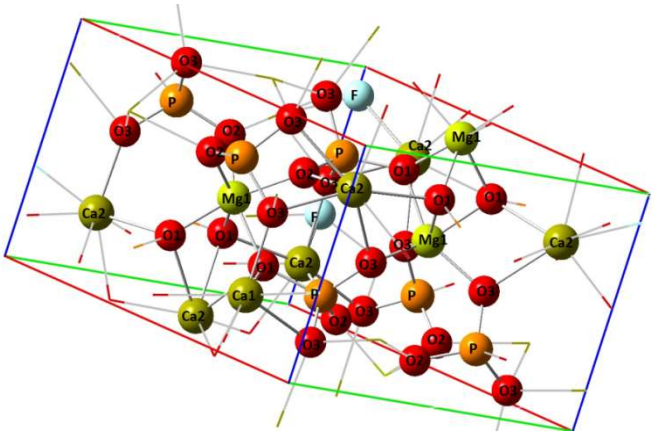


Şekil 3.108 Mg^{+2} iyonu katkılı FAP sistemi için 2 tane Mg^{+2} iyonu katkılı birim hücre gösterimi.

FAP sistemini 2 tane Mg^{+2} iyon katkılı FAP için kıyaslarsak, 2., 3., 7. bölgedeki Ca atomu ile O atomu arasındaki bağların kaybolduğu gözlendi.

3 tane Mg^{+2} iyonu katkılı FAP

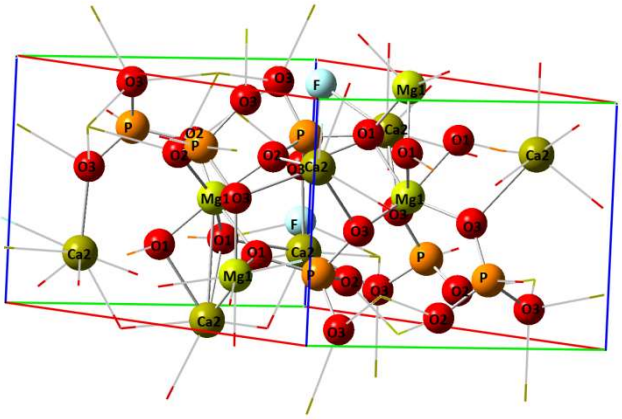
FAP sisteminde 6 tane Ca2 atomu sabit tutulup 4 tane Ca1 atomundan 4 tanesinin yerine Mg^{+2} iyon katkı edildi. 1., 4. ve 9. bölgedeki Ca1 atomları Mg^{+2} iyonu yerleştirildi. Şekil 3.109'de FAP sistemi için 1. 4. ve 9. bölgeye Mg^{+2} iyon katkılı birim hücre gösterimi verildi. Mg^{+2} iyon katkısı Ca1 bölgesine yapıldı.



Şekil 3.109 Mg^{+2} iyonu katkılı FAP sistemi için3 tane Mg^{+2} iyonu katkılı birim hücre gösterimi.

4 tane Mg^{+2} iyonu katklıFAP

FAP sisteminde 6 tane Ca2 atomu sabit tutulup 4 tane Ca1 atomundan 4 tanesinin yerine Mg^{+2} iyon katkı edildi. 1.,4.,7. ve 9. bölgedeki Ca1 atomları Mg^{+2} iyonu yerleştirilmiştir. Şekil 3.110'da FAP sistemi için 1., 4., 7. ve 9. Bölgeye Mg^{+2} iyon katkılı birim hücre gösterimi verildi. Mg^{+2} iyon katkısı Ca1 bölgesine yapıldı.



Şekil 3.110 Mg^{+2} iyonu katkılı FAP sistemi için 4 tane Mg^{+2} iyonu katkılı birim hücre gösterimi.

Tablo 3.47'de Ca1 bölgesinde Mg katkılı FAP için bağ uzunlukları verildi.

Tablo 3.47 $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)F_2$ ($0 \leq x \leq 4$) için Gaussian ile hesaplanan bağ uzunlukları.

	Ca1 bölgesi				
	x=0	x=1	x=2	x=3	x=4
Bağ uzunluk (A^0)					
<P-O>	1.683	1.685	1.685	1.685	1.685
<Ca1-O>	2.446	2.409	2.474	2.506	-
<Ca2-O>	2.440	2.439	2.444	2.417	2.090
<Ca2-F>	2.311	2.293	2.366	2.371	2.414
Bağ açısı (^{0})					
<O-P-O>	105.77	107.00	106.745	107.90	108.059

Tablo 3.48'de $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)F_2$ ($0 \leq x \leq 4$) için hesaplanan örgü sabitleri ve vektör açıları verildi. 1.97 A^0 atomik yarıçapa Ca^{+2} iyonu yerine1.45 A^0 atomik yarıçapa sahip Mg^{+2} iyonu yerleştirilince $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)F_2$ ($0 \leq x \leq 4$) bileşen için Mg^{+2} iyonu sayısı arttıkça vektör açılarında çok az katkı edilen Mg^{+2} iyonu sayısı arttıkça örgü sabiti azaldığı gözlendi. Hekzagonal yapıya sahip olan değişim gözlendi. Hekzagonal yapı katkı edilen Mg^{+2} iyonundan etkilenmediği gözlendi.

Tablo 3.48 $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)F_2$ ($0 \leq x \leq 4$) için Gaussian ile hesaplanan örgü sabitleri ve vektör açıları.

	x=1	x=2	x=3	x=4
a(A^0)	9.311	9.257	9.130	9.103
b(A^0)	9.352	9.252	9.123	9.149
c(A^0)	6.872	6.762	6.762	6.615
α(^{0})	90.739	89.996	89.935	92.280
β(^{0})	90.031	90.006	90.005	88.674
γ(^{0})	119.904	120.042	119.996	121.652

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Biyoseramik grubuna giren Na_2O, K_2O, Grossular, Cordierite, Kyanite, Diopside, Pyrope, saf ve Cd^{+2} iyon katkılı Fluorapatite ve biyokompozit grubuna giren BN sistemlerinin bulk ve nano yapılarının bazı fiziksel, yapısal ve termodinamik özellikleri MD metodu ile incelendi.Na_2O, K_2O, Grossular, Cordierite, Kyanite, Diopside, Pyrope, saf ve Cd^{+2} iyon katkılı Fluorapatite için MD simülasyonlarında atomlararası etkileşmeleri tanımlamak için kısa mesafeli Buckingham tipi potansiyel ve uzun mesafeli Coulomb etkileşmesi içeren Born-Mayer tipi potansiyel, BN sistemi için kısa mesafeli Lennard Jones tipi potansiyel ve uzun mesafeli Coulomb etkileşmesi içeren potansiyel kullanıldı.Ayrıca Cordierite, Kyanite, Diopside, Pyrope, saf ve Cd^{+2} iyon katkılı Fluorapatite için yay ve harmonik potansiyeli kullanıldı. Bu sistemler için GULP ve LAMMPS programları ile yapı optimizasyonu yapıldı.Yapı optimizasyonu sonucu örgü sabiti, bağlanma enerjisi, bulk modülü, elastik sabitler ve yoğunluk hesaplaması yapıldı. Bulk sistemler için NPT, nano sistemler için NVT topluluğu kullanıldı. Çalışılan sistemlerin bulk ve nano yapılarının fiziksel, yapısal ve termodinamik özellikleri katı-katı faz değişimi, radyal dağılım fonksiyonları, ısı sığası, bağ açı analizi, sıcaklığa bağlı enerji, hacim - boyut ve yüzey enerjileri, yüzey alanı/hacim oranı, alansal ve hacimsel genleşme katsayıları göz önünde tutularak incelendi. Nano sistemler için şekil ve büyüklüğe dayalı özellikler hesaplandı.Genel olarak, nano sistemlerde boyut arttıkça erime noktasının arttığı ve bulk sistemin toplam enerjisininkarşılık gelen nano sistemin toplam enerji değerinden küçük olduğu görüldü.

Na_2O sistemi için beş farklı Born-Mayer tipi potansiyel parametre seti ile optimizasyon yapılarak bağlanma enerjisi, örgü sabiti, kristal hücre yoğunluğu ve bulk modülünü deneysel değerler ile uyumlu üreten en verimli parametre seti seçildi. Seçilen Born-Mayer parametreleri ile Na_2O sistemi dört farklı yapıda, anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-$CdCl_2$ ve anti-$CaCl_2$ yapıda, kuruldu.Na_2O'ınanti-CaF_2 yapıda kristalleştiği ve en kararlı olduğu yapının anti-CaF_2 olduğu belirlendi. Bulk Na_2O sistemi, anti-$PbCl_2$, anti-$CaCl_2$ ve anti-$CdCl_2$ yapıdan kararlı olduğu anti-CaF_2 yapıya sırasıyla 900 K, 1650 K ve 1700 K'de katı-katı faz geçişi yaptığı gözlendi. Bulk Na_2O sistemininanti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-$CaCl_2$ ve anti-$CdCl_2$ yapılarınınsırasıyla 2300 K, 2050 K, 1950 K ve 1900 K'de eridiği ve2350 K, 2100 K, 2000 K ve 1950 K tamamen sıvılaştığı gözlendi.Yüksek sıcaklıktan başlayarak farklı soğutma oranları kullanılarak yapılan simulasyonlarda, bulk Na_2O'nun 1230 K,1300 K'de anti-CaF_2 yapıda kristalize olduğu (deneysel değer 1240 K) ve daha yüksek soğutma hızının 750 K'de bulk Na_2O camsısıürettiği görüldü.Yüksek soğutma hızının düşük kristalizasyon sıcaklığına sebep olduğu gözlendi. Tez kapsamında, Na_2O nanoparçacık, içi boş nanoparçacık, silindirik ve kare nanotel, içi boş silindirik nanotelinin yukarıda bahsedilen özellikleri de hesaplandı.Na_2O nanoparcacık sistemi için 1300-1400 K arasında katı-katı faz değişimi ve 1800 K-2050 K arası erime gözlendi.Na_2O nanoparçacığı için 5.6 nmçap değerinin kritik olduğu görüldü: bu değerden daha küçük nanoparçaçıklarda yüzey etkilerinin oldukça baskın olduğu, büyük değerlerde enerji limit değerine ulaşıldığı görüldü.Na_2O içi boş nanoparçacığının 1200 K -1450 K arasında katı-katı faz değişimi yaptığı gözlendi. $d_{iç}$=2 nm ve $D_{dış}$=5 nm, $D_{dış}$=6 nm Na_2O içiboş nanoparçacıksistemleri için sırasıyla 1200 K ve 1250 K'de katı-katı faz geçişinin başladığı, 1400 K ve 1450 K'dekatı-katı faz geçişinin gerçekleştiği gözlendi. $d_{iç}$=2 nm ve $D_{dış}$=4 nm,5 nm, 6 nm için simüle edilen erime noktaları sırasıyla 1700 K, 1800 K ve 1850 K'di. 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm çaplarındaki silidirik nanotel sırasıyla 1500 K, 1800 K, 1900 K, 1950 K de, aynı ayrıtlı kare nanoteller ise sırasıyla 1600 K, 1800 K, 1950 K, 1950 K 'de tamamen sıvı faza geçti. $d_{iç}$=2 nm, $D_{dış}$=4 nm ve $d_{iç}$=3 nm $D_{dış}$=4 nm içi boş nanotel sistemi için sırasıyla 1250 K ve 1200 K'de katı-katı faz değişimi ve her iki sistem için 1800 K'de erimenin gerçekleştiği gözlendi**.**

K_2O sistemi, anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-$CdCl_2$ ve anti-CdI_2 yapılarda kuruldu. Sistemin anti-CaF_2yapıda kararlı olduğu gözlendi. Anti-CaF_2, anti-$PbCl_2$, anti-$CdCl_2$ ve

anti-CdI_2 yapıda bulk K_2O'nun erime noktaları sırasıyla 1850 K, 1600 K, 1550 K ve 1500 K olarak belirlendi. Anti-CaF_2 yapıda K_2O sistemi için 929 K kristalizasyon sıcaklığı, 750 K camsı geçiş sıcaklığı olarak gözlendi. K_2O nanoparcacığının 600-800 K arasında katı-katı faz değişimi yaptığı gözlenirken 1300 K-1550 K arasında eridiği gözlendi. Na_2O' nanoparçaçığına benzer şekilde 5.4 nm çaptan küçüp çapa sahip K_2O nanoparçacıklarda enerji eğrisinde boyuta bağlılık açıkça gözlenirken, daha büyük ebatlı K_2O nanoparçacıklarında boyuta bağlılığın azaldığı gözlendi.

Ia-3d kübik yapıda kurulan grossuların 2900 K'de eridiği gözlendi. Grossular'ın nanoküp ve kare nanotel formları ile de hesaplamalar yapıldı. 3.55 nm ve 4.73 nm Grossular nanokübünün 2500 K ve 2600 K'de eridiği, 2900 K'de nanoküp şeklininküresel hale geldiği ve tamamen sıvı faza geçtiği gözlendi. 2.73 nm, 3.55 nm ve 4.73 nm grossular kare nanotellerinin, sırasıyla, 2600 K, 2700 K ve 2800 K'de eridikleri ve 2900 K'de silindirik nanotele dönüştüğü ve tamamen sıvı olduğu gözlendi. Form değişimlerinin, sistemin minimum enerji gerektiren küresel ve dairesel simetriye sahip formları tercih etmeleri şeklinde geliştiği gözlendi.

Biyoseramik sınıfına giren $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ve $Cd_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$ ($0<x\leq10$) sistemisadece GULP programı ile yapı optimizasyonu yapılmıştır. Cd^{+2} iyonu, Ca^{+2} iyonundan daha küçük atomik yarıçapa sahip olduğu için Ca^{+2} iyonu Cd^{+2} iyonu ile FAP sistemi içinde yerdeğiştirdiğinde katkı edilen Cd^{+2} iyonu sayısı arttıkça örgü sabitlerinin ve dolayısıyla, sistemin hacmininazaldığı gözlendi. Cd^{+2} iyonu ağırlığının Ca^{+2} iyonununkinden daha yüksek olması nedeniyle, katkı edilen Cd^{+2} iyonu sayısı arttıkça sistemin yoğunluğunun arttığı gözlendi.

Bulk BN sistemi iki farklı yapı olan ZnS ve NaCl 'de kurulup katı-katı faz değişimi simule edildi ve kararlı yapısının kayatuzu (NaCl) yapı olduğu görüldü. ZnS ve NaCl yapılardaki BN'nin erime noktaları, sırasıyla, 1500K ve 1700 K olarak belirlendi. BN nanotübü ile yapılan simulasyonlarda belirlenen erime sıcaklığı1300 K 'di. Bu sıcaklıktan sonra nanotübün formunun bozularak nanoparçaçık haline geçtiği ve sistemin tamamen eridiği gözlendi.

DFT ile Na_2O, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ve $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$ ($0<x\leq4$) sistemlerinin taban durum fiziksel özellikleri Gaussian03 programı ile incelendi. Ayrıca, Na_2O sistemi için

enerji ve örgü sabiti değerleri hem DFT hem de klasik simulasyon metodları ile hesaplandı. Na_2O, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ve $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$ ($0<x\leq4$) sistemi için Gaussian03 programı ile bağ uzunluğu, bağ açı uzunluğu, örgü sabiti değerleri hesaplandı. Ca^{+2} iyonu yerine daha düşük atomik yarıçapa sahip Mg^{+2} iyonu yerleştirildiğinde örgü sabitininküçüldüğü gözlendi. Sistemin sahip olduğu hekzagonal yapının katkı edilen Mg^{+2}iyonundan etkilenmediği gözlendi.

Na_2O, K_2O, Grossular sistemleri için çiftler radyal dağılım fonksiyonunda pik konumları literatürle kıyaslanması sonucunda, kullanılan Born- Mayer tipi potansiyelin bu sistemlerin sıvı yapısını iyi bir şekilde gösterdiği açıklandı. Bu çalışmada MD simülasyon çalışma sonuçlarının, deneysel sonuçlarla olan uyumuna bakılarak bulk ve nano yapı hesaplamalarının, simulasyonlarda kullanılan atomlararası etkileşme potansiyellerinin yüksek sıcaklıktaki sistemlere transfer edilebilirliğini ve nano ölçekli uyarlamalarında başarılı bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi.

Bu tezde yapılan MD ve DFT çalışmalarının, bundan sonra yapılacak olan teorik ve deneysel çalışmalara ışık tutacağı ön görülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Ş. Y. Güven, ***Biyouyumluluk Ve Biyomalzemelerin Seçimi,*** Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 2, 303, (2014).

[2] J. O. Hollinger, ***An Introduction Biomaterials*** (CRC Press, United States of America, 2011).

[3] J. S. Esher, ***Semiconductors and Semimetals*** (Academic Press, New York, 1981).

[4] C. T. Campbell, ***Selective Epoxidation of Ethylene Catalyzed by Ag(111): A Comparison with Ag(110),*** J. Catal., 94, 436, (1985).

[5] K. lll Cho, S. H. Lee, K. H. Cho, D. W. Shin, Y. K. Sun, ***Li_2O–B_2O_3–P_2O_5 solid electrolyte for thin film batteries,***J. Power Sources 163, 223, (2006).

[6] H.-K. Lee, J.-P. Shim, M.-J. Shim, S.-W. Kim, J.-S. Lee, ***The characteristics of synthesized potassium hexatitanate and the manufacturing process of the matrix,***Mater. Chem. Phys. 45, 243, (1996).

[7] A. Tilocca, ***Short-and medium-range structure of multicomponent bioactive galsses and melts: An assessment of the performances of shell-model and rigid-ion potentials***, J. Chem. Phys. 129, 084504, (2008).

[8] A. Shukla, M. Dolg, ***Towards a quantum-chemical description of crystalline insulators: A Wannier-function-based Hartree-Fock study of Li_2O and Na_2O,*** J. Chem. Phys.,108, 20, 8521, (1998).

[9] E. A. Mikajlo, M. J. Ford, ***Energy and momentum resolved band structure of K_2O: electron momentum spectroscopy and linear combination of atomic orbitals calculation,*** J. Phys.: Condens. Matter,15, 13, 6955, (2003).

[10] R. D. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, ***Electronic structure and ground-state properties of alkali-metal oxides-Li_2O, Na_2O, K_2O and Rb_2O: A first-principles study,***Physica B. 396, 1-2, 124, (2007).

[11] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, H. Khachai, B. Amrani, D. Rached, M. Rerat, ***Electronic and optical properties under pressure effect of alkali metal oxides,*** Eur. Phys. J. B 64, 35, (2008).

[12] T. Minami, Y. Takuama, M. Tanaka, ***Superionic Conducting Glasses: Glass Formation and Conductivity in the $AgI-Ag_2O-P_2O_5$ System,*** J. Electrochem. Soc., 124, 11, 1659, (1977).

[13] M. Okuno, F. Marumo, ***The structure analyses of pyrope Mg3Al2Si3O12 and grossular $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ glasses by x-ray diffraction method,***Mineral. J. 16, 8, 407, (1993).

[14] M. Garcia-Valles, G. Avila, S. Martinez, R. Terradas, J.M. Nogués, ***Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass–ceramic process,***Chemosphere 68, 1946, (2007).

[15] P. Zhang, ***Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources,***Proc. Eng., 83, 37, (2014).

[16] P. R.-Hernandez, M. G.-Diaz, A. Munoz, ***Electronic and structural properties of cubic BN and BP,***Phys. Rev. B 51, 14705, (1995).

[17] J. Furthmüller, T. Hafner, G. Kresse, ***Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials,***Phys. Rev. B 50, 15606, (1994).

[18] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, M. L. Cohen, ***Experimental and theoretical equation of state of cubic boron nitride,*** Nature 337, 349, (1989).

[19] W. Sekkal, B. Bouhafs, H. Aourag, M. Certier, ***Molecular-dynamics simulation of structural and thermodynamic properties of boron nitride,***J. Phys.: Condens.

Matter 10, 4975, (1998).

[20] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, ***Theory of graphitic boron nitride nanotubes,***Phys. Rev. B 49, 5081, (1994).

[21] N. G. Chopra , R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, ***Boron nitride nanotubes,***Science 269, 966, (1995).

[22] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, ***Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes,*** Phys. Rev. Lett. 80, 4502, (1998).

[23] C. Y. Zhi, Y. Bando, C. C. Tang, R. G. Xie, T. Sekiguchi, D. Golberg, ***Perfectly Dissolved Boron Nitride Nanotubes Due to Polymer Wrapping,***J. Am. Chem. Soc. 127, 15996, (2005).

[24] S. H. Jhi, Y. K. Kwon, ***Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: A path to room-temperature hydrogen storage,***Phys. Rev. B. 69, 245407, (2004).

[25] Z. Evis, B. Yilmaz, M. Usta, S. L. Aktug, ***X-ray investigation of sintered cadmium doped hydroxyapatites,***Ceramics International, 39, 2359, (2013).

[26] S. Nasr, K. Boughzala, E. B. Salem, K. Bouzouita, ***Characterization of magnesium-substituted fluorapatites prepared by hydrothermal method,*** Ann. Chim. Sci. Mat., 34, 1, 1, (2009).

[27] Y. Özalp, N. Özdemir, **Biyomateryaller ve Biyouyumluluk,** Ankara Üniv. Ecz. Fak. Der., 25, 57, (1996)".

[28] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, ***Gitterstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und Kaliums,***Ztschr. Elektrochem. 40, 588, (1934).

[29] F. Galasso, ***Structure and Properties of Inorganic Solids.*** (Pergammon Press, Newyork 1970).

[30] Z. Cancarevic, J. C. Schon, M. Jansen, ***Stability of alkali-metal oxides as a function of pressure: Theoretical calculations,*** *Phys. Rev. B 73, 224114, (2006).*

[31] Yu. N. Zhuravlev, Y. M. Basalaev, A. S. Poplavnoi, ***Electronic Structure of Alkali Metal Oxides and Sulfides,***Russ. Phys. J. 44, 398, (2001).

[32] S. M. Alay, E. Abbas, N. Sabır, Y. SaeedA. Shaukat, ***First-Principles Study of Structural And Electronıc Propertıes of Alkalı Metal Chalcogenıdes: M_2Ch [M: Lı, Na, K, Rb; Ch: O, S, Se, Te],*** Int. J. Mod. Phys. B, 25, 29, 3911, (2011).

[33] P. A. M. Dirac, ***Note on the exchange phenomena in the thomas atom,***Proc. Camb. Philos. Soc., 26, 376, (1930).

[34] R. C. Weast, ***The Handbook of Chemistry and Physics.***(Boca Raton, Fla. CRC Press , Cleveland, 1987).

[35] R. P. Elliott,***Constitution of Binary Alloys, Supplement number 1*** (McGraw-Hill, New York, 1965).

[36] D. R. Fredrickson, M. G. Chasanov, ***The enthalpy of sodium oxide Na_2O to 1300 K by drop calorimetry,***J. Chem. Thermodyn., 5, 485, (1973).

[37] R. Bouaziz, G. Papin, A. Rollet, ***L'oxyde de sodium et le systeme binaire: oxydehydroxyde de sodium,***C. R. Acad. Sci., C262, 1051, (1966).

[38] Yu. N. Zhuravlev, D. V. Korabel'nikov, M. V. Aleinikova, ***Ab Initio Calculations of the Thermodynamic Parameters of Lithium,Sodium, and Potassium Oxides under Pressure,*** Physics of the Solid State, 54, 7, (2012).

[39] J. Zhao, P. H. Gaskell, L. Cormier, S. M. Bennington, ***Vibrational density of states and structural origin of the heat capacity anomalies in $Ca_3Al_2Si_30_{12}$ glasses***, Physica B 241, 906, (1998).

[40] H. K. Mao, T. Yagi, P.M. Bell, ***Mineralogy of the Earth's deep mantle: quenching experiments on mineral compositions at high pressure and***

temperature,Carnegie Inst. Washington Yearb., 76, 502, (1977).

[41] L.G. Liu, ***High-pressure phase transformations in the system $CaSiO_3$–Al_2O_3,*** Earth and Planetary Science Letters, 43, 331, (1979).

[42] M. H. Manghnani, H. Sato, C. S. Rai, ***Ultrasonic velocity and attenuation measurementsto 1500^{oC}: Role of composition and structure in the viscoelastic properties of basalt melts,*** J. Geophys. Res., 91, 9333, (1986).

[43] V. Askarpour, M. H. Manghnanı, P. Rıchet,***Elastic Properties of Diopside,Anorthite,and Grossular Glasses and Liquids A Brillouin Scattering Study up to 1400 K,***J. Geophys. Res., 98, 17683, (1993).

[44] http://www.minfind.com/mineral-165083.html (23.06.2017).

[45] http://webmineral.com/data/Grossular.shtml#.V_OkO_mLTIU (23.06.2017).

[46] T. Irifune, T. Koizumi, J. I. Ando, ***An experimental study of the garnetperovskite transformation in the system $MgSiO_3$–$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$,*** Physics of the Earth and Planetary Interiors 96, 147, (1996).

[47] M. Akaogi, N. Ohmura, T. Suzuki, ***High-pressure dissociation of $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ garnet: phase boundary determined by phase equilibrium experiments and calorimetry,*** Physics of the Earth and Planetary Interiors 106, 103, (1998).

[48] G. Menzer, ***Die Kristallstruktur der Granate,***Zeitschrift fur Kristallographie, 69, 300, (1928).

[49] D. A. Pawlak, K. Wozniak, Z. Frukacz, T. L. Barr, D. Fiorentino, S. Seal, ***ESCA Studies of Yttrium Aluminum Garnets,*** J. Phys. Chem. B, 103, 1454, (1999).

[50] A. Miyake, ***Effect of the Ionic Size on Thermal Expansion of Low Cordierite by Molecular Dynamics Simulation,***J. Am. Ceram. Soc., 88, 121, (2005).

[51] J. P. Cohen, F. K. Ross, G. V. Gibbs, ***An X-Ray and Neutron Diffraction study***

of Hydrous Low Cordierite, Am. Mineral., 62, 67, (1977).

[52] H. Ikawa, T. Otagiri, O. Imai, M. Suzuki, K. Urabe, S. Udagawa, ***Crystal Structures andMechanism of Thermal Expansion of High Cordierite and its Solid Solutions,*** J. Am. Ceram. Soc., 69, 492, (1986).

[53] S. S. Vepa, A. M. Umarji, ***Effect of Substitution of Ca on Thermal Expansion of Cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$),*** J. Am. Ceram. Soc., 76, 1873, (1993).

[54] B. Winkler, M. T. Dove, ***Static lattice energy minimization and lattice dynamics calculations on aluminosilicate minerals,*** Am. Mineral, 76, 313, (1991).

[55] M. T. Dove, ***On the computer modeling of diopside: toward a transferable potential for silicate minerals,*** Am. Mineral., 74, 774, (1989).

[56] Y. Yang, Q. Xia, P. Zhang, ***Evolution of OH groups in diopside and feldspars with temperature,*** Eur. J. Mineral., 27, 185, (2015).

[57] R. M. Thompson, R. T. Downs, ***The crystal structure of diopside at pressure to 10 GPa,*** Am. Mineral., 93, 177, (2008).

[58] M. Tribaudino, M. Prencipe, M. Bruno, D. Levy, ***High-presure behaviour of Ca-rich C2/c clinopyroxenes along the join diopside-enstatite ($CaMgSi_2O_6$),*** Phys. Chem. Miner., 27, 656, (2000).

[59] L. Levien, C. T. Prewitt, ***High-pressure structural study of diopside,***Am. Mineral., 66, 315, (1981).

[60] D. M. Kerrick, ***The Al_2SiO_5 polymorphs***(DC: Mineralogical Society of America, Washington, 1990).

[61] T. Irifune, A. E. Ringwood, W. O. Hibberson, ***Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study,***Earth Planet Sci. Lett, 126, 351, (1994).

[62] N. D. Chatterjee, ***The upper stability limit of the assemblage paragonite+quartz and its natural occurrences,***Contrib Mineral Petrol, 34, 288, (1972).

[63] S. Aryal, P. Rulis, W. Y. Ching, ***Density functional calculations of the electronic structure and optical properties of aluminosilicate polymorphs (Al_2SiO_5),***Am. Mineral., 93, 114, (2008).

[64] H. Schneider, S. Komarneni, ***Mullite.***(Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005).

[65] R. L. Ralph, L. W. Finger, R. M. Hazen, S. Ghose, ***Compressibility and crystal structure of Andalusite at high pressure,*** Am. Mineral., 69, 513, (1984).

[66] H. Yang, R. T. Downs, L. W. Finger, R. M. Hazen, C. T. Prewitt, ***Compressibility and crystal structure of kyanite, Al_2SiO_5, at high pressure Sample: at P=1.3 GPa,*** Am. Mineral., 82, 467, (1997).

[67] J. S. Tribble, R. S. Arvidson, M. Lane, F. T. Mackenzie, ***Crystal chemistry and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica: Application to petrologic problems,*** Sedimentary Geology, 95, 11, (1995).

[68] S. V. Dorozhkin, ***Bioceramics of calcium orthophosphates,***Biomaterials, 31, 1465, (2010).

[69] Q. H. Ma, S. J. Traina, T. J. Logan, J. A. Ryan, ***Effects of NO_3^{-1}, Cl^{1}, F^{-1}, SO_4^{2-}, and CO_3^{2-} on Pb immobilization by hydroxyapatite,*** Environ. Sci. Technol., 28, 408, (1994).

[70] W. Zheng, X.-m. Li, Q. Yang, G.-m. Zeng, X.-x. Shen, Y. Zhang, J.-j. Liu, J. Hazard, ***Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste,*** Mater., 147, 534, (2007).

[71] D. Sardar, C. Russell, ***Optical transitions, absorption intensities, and intermanifold emission cross sections of $Pr^{3+}(4f^2)$ in $Ca_5(PO_4)_3F$ crystal host,***J. Appl. Phys., 95, 5334, (2004).

[72] H. Liang, Q. Zeng, Z. Tian, H. Lin, Q. Su, G. Zhang, Y. Fu, ***Emission intensities of Tb^{3+} as a function of x values in $Ca_{5-2x}Tb_xNa_x(PO_4)_3F$ phosphor,***J. Electrochem. Soc., 154, J177, (2007).

[73] P. Comodi, Y. Liu, P. Zanazzi, M. Montagnoli, ***Structural and vibrational behaviour of fluorapatite with pressure. Part I: in situ single-crystal X-ray diffraction investigation,***Phys. Chem. Miner., 28, 219, (2001).

[74] L. Calderín, M. Stott, A. Rubio, ***Electronic and crystallographic structure of apatites,***Phys. Rev. B, 67, 1, (2003).

[75] P. Rulis, L. Ouyang, W. Y. Ching, ***Electronic structure and bonding in calcium apatite crystals: Hydroxyapatite, fluorapatite, chlorapatite, and cromapatite,*** Phys. Rev. B. Condens. Matter Mater. Phys., 70, 155104, (2004).

[76] E. Menéndez-Proupin, S. Cervantes-Rodríguez, R. Osorio-Pulgar, M. Franco-Cisterna, H. Camacho-Montes, M. E. Fuentes, ***Computer simulation of elastic constants of hydroxyapatite and fluorapatite,***J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 4, 1011, (2011).

[77] Y. Qiu, W. Cui, L. Li, J. Ye, J. Wang, Q. Zhang, ***Structural, electronic properties with different terminations for fluorapatite (001) surface: A first-principles investigation,***Comp. Mater. Sci., 126, 132, (2017).

[78] K. Matsunaga, A. Kuwabara, ***First-principles study of vacancy formation in hydroxyapatite,***Phys. Rev. B 75, 014102, (2007).

[79] H. Njema, M. Debbichi, K. Boughzala, M. Said, K. Bouzouita, ***Structural, electronic and thermodynamic properties of britholites $Ca_{10_x}La_x(PO_4)_{6_x}(SiO_4)_xF_2$ ($0<x<6$): Experiment and theory,*** Materials Research Bulletin, 51, 210, (2014).

[80] M.Gümüşderelioğlu, ***Biyomalzemeler,***Bilim ve Teknik, Tubitak, Temmuz (2002).

[81] F. P. Bundy, R. H. Wentorf Jr, ***Direct transformation of hexagonal boron nitride***

to denser forms,J. Chem. Phys. 38, 1144, (1963).

[82] T. Soma, A. Sawaoka, S. Saito, ***Characterization of wurtzite type boron nitride synthesized by shock compression,***Mater. Res. Bull., 7, 755, (1974).

[83] E. K. Takahashi, A. T. Lino, A. C. Ferranz, J. R. Leite, ***Band-structure calculations of BN by the self-consistent variational cellular method,*** Phys. Rev. B 41, 1691, (1990).

[84] Z. Catellani, M. Posternak, A. Balderreschi, A. J. Freeman, ***Bulk and surface electronic structure of hexagonal boron nitride,***Phys. Rev. B 36, 6105, (1987).

[85] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, ***First-principles study of structural and electronic properties of different phases of boron nitride,***Physica B 400, 297, (2007).

[86] S. Saib, N. Bouarissa, ***Density functional calculation of band parameters for boron nitride at normal and high pressures,*** J. Alloy. Compd. 448, 11, (2008).

[87] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, ***Full potential linearized augmented plane wave calculations of structural and electronic properties of BN, BP, BAs and BSb,*** *J.* Phys. Condens. Mat. 13, 253, (2001).

[88] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, ***First-principles study of zinc-blende to rocksalt phase transition in BN,***Cent. Eur. J. Phys., 8, 628, (2010).

[89] G. Kern, G. Kresse, J. Hafner, ***Ab initio calculation of the lattice dynamics and phase diagram of boron nitride,***Phys. Rev. B 59, 8551, (1999).

[90] K. Albe, ***Theoretical study of boron nitride modifications at hydrostatic pressures****,* Phys. Rev. B 55, 6203, (1997).

[91] W. H. Moon, M. S. Son, H. J. Hwang, ***Molecular-dynamics simulation of structural properties of cubic boron nitride,***Physica B 336, 329, (2003).

[92] A. Goldstain, ***Handbook of Nanophase Materials.*** (Marcel Dekker Inc, New York, 1997).

[93] J. C. Miller, R. Serrato, G. Kundahl, ***The Handbook of Nanotechnology.***(John Wiley Sons, Newyork, 2004).

[94] V. T. Liveri, ***Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems.***(Springer Science Business Media, Inc., New York, 2006).

[95] D. Vollath, Nanomateryals.(Wıley-Vch Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2008).

[96] M. Fernández-Garcia, J. A. Rodriguez, ***Metal Oxide Nanoparticles***. (Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives, United States, 2007).

[97] M. Vallet-Regí, A. Baeza, ***Bio-Ceramics with Clinical Applications.***(John Wiley Sons, Newyork, 2014).

[98] L. Wang, J. Bao, L. Wang, F. Zhang, Y. Li, ***One-Pot Synthesis and Bioapplication of Amine-Functionalized Magnetite Nanoparticles and Hollow Nanospheres,***Chem. Eur. J. 12, 6341, (2006).

[99] S. H. Park, Y. Xia, ***Macroporous Membranes with Highly Ordered and Three-Dimensionally Interconnected Spherical Pores,*** Adv. Mater., 10, 1045, (1998).

[100] https://www.americanelements.com/nanomaterials-nanoparticles-nanotechnology.html (23.06.2017).

[101] K. Lin, J. Chang, X. Liu, C. Ning, ***Synthesis and Characterization of Nanocomposite Powders Composed of Hydroxyapatite Nanoparticles and Wollastonite Nanowires,***Int. J. Appl. Ceram. Technol., 7, 178, (2010).

[102] E. Comini, G. Sberveglieri, ***Metal oxide nanowires as chemical sensors,***Materials Today, 13, 36, (2010).

[103] Z. L. Wang, ***Zinc oxide nanostructures: growth, properties and Applications,***J. Phys.: Condens. Matter, 16, R829, (2004).

[104] M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, P. D. Yang, ***Photochemical Sensing of NO2 with SnO2 Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature,*** Angew. Chem. Int. Edn, 41, 2405, (2002).

[105] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, S. Fan, ***Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates,*** Nano Letters., 9, 3137, (2009).

[106] C. C. Tang, Y. Bando, C. H. Liu, S. S. Fan, J. Zhang, X. X. Ding, D. Golberg, ***Thermal conductivity of nanostructured boron nitride materials,***J. Phys. Chem B 110, 10354, (2006).

[107] J. W. Kang, H. J. Hwang, ***Comparison of C60 Encapsulations into Carbon and Boron Nitride Nanotubes,***J. Phys.: Condens. Matter, 16, 3901, (2004).

[108] X. Chen, P. Wu, M. Rousseas, D. Okawa, Z. Gartner, A. Zettl, C. R. Bertozzi, ***Boron Nitride Nanotubes are Noncytotoxic and can be Functionalized for Interaction with Proteins and Cells,*** J. Am. Chem. Soc., 131, 890, (2009).

[109] M. Ishigami, S. Aloni, A. Zettl, ***Properties of Boron Nitride Nanotubes,***AIP Conference Proceedings for the 12th International Conference STM'03 94, 696, (2003).

[110] D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhu, Z. F. Dong, Z. Zhang, ***Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature,*** Appl. Phys. Lett. 72, 1966, (1988).

[111] W. Q. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, ***Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction,*** *A*ppl. Phys. Lett. 73, 3085, (1998).

[112] J. Wang, V. K. Kayastha, Y. K. Yap, Z. Y. Fan, J. G. Lu, Z. W. Pan, I. N. Ivanov,

A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, ***Low temperature growth of boron nitride nanotubes on substrates,*** Nano Lett., 5, 2528, (2005).

[113] J. Wang, C. H. Lee, Y. Bando, D. Golberg, Y. K. Yap, ***Multiwalled Boron Nitride Nanotubes: Growth, Properties, and Applications,*** Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, 6, 23, (2009).

[114] D. Sanchez-Portal, E. Hernandez, ***Vibrational properties of single-wall nanotubes and monolayers of hexagonal BN,***Phys. Rev. B 66, 235415, (2002).

[115] C. Y. Won, N. R. Aluru, ***Water Permeation Through a Subnanometer Boron Nitride Nanotube.***J. Am. Chem. Soc., 129, 2748, (2007).

[116] C. Y. Won, S. Joseph, N. R. Aluru, ***Effect of Quantum Partial Charges on the Structure and Dynamics of Water in Single-Walled Carbon Nanotubes.***J. Chem. Phys., 125, 114701, (2006).

[117] V. Nirmala, P. Kolandaivel, ***Structure and Electronic Properties of Armchair Boron Nitride Nanotubes,*** J. Molecul. Struct. Theochem., 817, 137, (2007).

[118] T. A. Hilder, R. Yang, V. Ganesh, D. Gordon, A. Bliznyuk, A. P. Rendell, S. H. Chung, ***Validity of current force fields for simulations on boron nitride nanotubes,***Micro Nano Letters, 5, 150, (2010).

[119] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard, ***Dynamics of radiation damage,***Phys. Rev, 120, 1229, (1960).

[120] A. Rahman, ***Correlations in the motion of atoms in liquid argon,***Phys. Rev., 136, 405, (1964).

[121] L. Verlet, ***Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules,***Phys. Rev, 159, 98, (1967).

[122] S. Nosé, ***A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble,*** Mol. Phys, 52, 255, (1984).

[123] S. Nosé, ***A Unified Formulation of The Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods,***J. Chem. Phys, 81, 511, (1984).

[124] H. C. Andersen, ***Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature,*** J. Chem. Phys, 72, 2384, (1980).

[125] W. G. Hoover, ***Canonical Dynamics-Equilibrium Phase-Space Distributions,***Phys. Rev. A, 31, 1695, (1985).

[126] J. Jellinek, R. S. Berry, ***Generalization of Nos's isothermal molecular dynamics,***Phys. Rev. A, 38, 3069, (1988).

[127] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, ***A Computer Simulation Method For The Calculation of Equilibrium Constants For The Formation of Physical Clusters of Molecules: Application To Small Water Clusters,*** J. Chem. Phys, 76, 637, (1982).

[128] D. C. Rapaport, ***The Art of Molecular Dynamics Simulation.*** (Cambridge Universty Press, London 1997).

[129] J. D. Gale, A. L. Rohl, ***The General Utility Lattice Program (GULP),*** *Mol. Sim., 29, 291, (2003).*

[130] A. Stukowski, ***Computational Analysis Methods in Atomistic Modeling of Crystals,***The Minerals, Metals Materials Society 66, 399, (2014).

[131] N. A. Barrios, ***A Computational Investigation of the Interaction of the Collagen Molecule with Hydroxyapatite,***PhD Thesis University College London Department of Chemistry, (2010).

[132] P.P. Ewald, ***Die Berchnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale (Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials),***Ann. Phys. Leipzig, 64, 253, (1921).

[133] P. Hohenberg, W.Kohn, ***Self Consistent Equation Including Ewchange and***

Correlation Effects, Phys. Rev, B864, 136, (1964).

[134] F. D. Murnaghan, ***The compressibility of media under extreme pressures,*** Proc. Nat. Acad. Sci., 50, 244, (1944).

[135] F. Birch , ***Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high temperature domain,*** J. Geophys. Res., 91, 4949, (1986).

[136] M. P. Allen, D. J. Tildesley, ***Computer Simulation of Liquids,***Oxford University Press, 5, 22, (1991).

[137] B. Yates, ***Thermal expansion.***(Plenum Press, New York, 1972).

[138] A. Paul, ***Physics for Scientists and Engineers***(Worth Publishers, Newyork, 2008).

[139] L. Wang , Y. Zhang, X. Bian, Y. Chen, ***Melting of Cu nanoclusters by molecular dynamics simulation,*** Phys. Lett. A, 310, 197, (2003).

[140] G. J. Ackland, A. P. Jones, ***Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation,***Phys. Rev. B, 73, 054104, (2006).

[141] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, ***Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 1. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals,*** J. Chem. Phys., 51, 2657, (1969).

[142] J. Macháček, O. Gedeon, ***Q-Speciıes In Alkalı-Dısılıcate Glasses,***Ceramics-Silikáty, 47, 45, (2003).

[143] S. Blonski, S. H. Garofalini, ***Atomistic Structure of Calcium Silicate Intergranular Films in Alumina Studied by Molecular Dynamics Simulations,*** J. Am. Ceram. Soc., 80, 1997, (1997).

[144] S. Fleming, A. Rohl, M. Y. Lee, J. Gale, G. Parkinson, ***Atomistic modelling of gibbsite: surface structure and morphology,***Journal of Crystal Growth, 209, 159,

(2000).

[145] D. J. Binks, ***Computational Modelling of Zinc Oxide And Related Oxide Ceramics.***(University of Surrey, England, 1994).

[146] R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, ***Computer Simulation Studies of Zeolite Structure,*** Mole. Sim., 1, 207, (1988).

[147] D. F. C. Morris, ***The Lattice Energies of Some Oxides and the Affinity of Oxygen for Two Electrons,*** Proc. Roy. Soc. A 242, 116, (1957).

[148] D. F. C. Morris, ***The lattice energies of some alkali sulphides and the affinity of sulphur for two electrons,***Acta Crystallogr., 11, 163, (1958).

[149] D. F. C. Morris, ***The lattice energy and heat of formation of lithium monosulphide,***J. Phys. Chem. Solids, 5, 264, (1958).

[150] M. Levy, H. E. Bass, R. R. Stern, ***Handbook of elastic properties of solids, liquids and gases,*** (Academic Press, London, 2000).

[151] S. D. Chaturvedi, S. B. Sharma, P. Paliwal, M. Kumar M, ***Analysis of Crystal Binding and Structural Phase Transition in Alkaline-Earth and Alkali Chalcogenides,*** Phys. Status Solidi B 156, 171, (1989).

[152] A. Melillou, B.R.K. Gupta, ***Cohesive And Elastic Properties Of Alkaline Earth Chalcogenide Crystals,***Czechoslovak Journal of Physics, 41, 9, 813, (1991).

[153] V. K. Jain, J. Shanker, ***Analysis of Interionic Potentials in II-VI Chalcogenide Crystals with NaCl Structure,***Phys., Status Solidi B 106, 287, (1981).

[154] M. Thompson, X. Shen, P. B. Allen, ***Density functional calculation of electronic structure and phonon spectra of Na_2O,*** Physıcal Revıew B 79, 113108, (2009).

[155] A. R. West, ***Solid State Chemistry and its Applications.***(John Wiley, Newyork, 1987).

[156] S. Hull, ***Superionics: crystal structures and conduction processes,***Rep. Prog. Phys. 67, 1233, (2004).

[157] V. Guder, S. Senturk Dalgıç, ***Computational Modeling of the size dependent properties of Na_2O nanoparticles*** (International Advanced and Functional Materials Technologies Conference, Antalya, 2015).

[158] S. Senturk Dalgic, V. Guder, ***The Size Dependent Thermodynamic Properties of Na_2O Cylindrical Nanowires*** (2nd International Advanced and Functional Materials Technologies, Antalya, 2016).

[159] V. Guder, S. Senturk Dalgıç, ***Thermodynamic Properties of Potassium Oxide (K_2O) Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulations,***Acta Physica Polonica A, 131, 3, 490, (2017).

[160] V. Guder, S. Senturk Dalgic, ***Thermodynamic Properties of Potassium Oxide (K_2O) Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulations.***(6 th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress Exhibition, İstanbul, 2016).

[161] http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=516 (23.06.2017).

[162] Yu. N. Zhuravlev, O. S. Obolonskaya, ***Structure, Mechanical Stability, and Chemical Bond in Alkali Metal Oxides,***Journal of Structural Chemistry, 51, 6, 1005, (2010).

[163] J. K. Winter, S. Ghose, ***Thermal expansion and high temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs,*** American Mineralogist, 64, 573, (1979).

[164] J. R. Clark, D. E. Appleman, J. J. Papike, ***Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new slructure refrnements,***Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap., 2, 31, (1969).

[165] G. V. Gıbbs, ***The Polymorphısm Of Cordıerıte I: The Crystal Structure Of Low Cordıerıte,*** The Amerıcan Mıneralogıst, 51, 1068, (1966).

[166] V. Guder, S. Senturk Dalgıç, ***A Computational Model of Cd^{2+} Doped Fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ Biomaterial By Molecular Dynamics Simulations***(3rd Internatıonal Symposıum On Bıomaterıals Bıosensors, Fethiye, 2017).

[167] N. Y. Mostafa, P. W. Brown, ***Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite: Structure and substitutions,***Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, 431, (2007).

[168] C. Meis, J. D. Gale, L. Boyner, J. Carpena, D. Gosset, ***Theoretical Study of Pu and Cs Incorporation in a Mono-silicate Neodymium Fluoroapatite $Ca_9Nd(SiO_4)(PO_4)_5F_2$***, J. Phys.Chem. A, 104, 5380, (2000).

[169] K. Kawabata, T. Yamamoto, ***First-principles calculations of the elastic properties of hydroxyapatite doped with divalent ions,***Journal of the Ceramic Society of Japan 118, 548, (2010).

[170] P. Wu, Y. Z. Zeng, C. M. Wang, ***Prediction of apatite lattice constants from their constituent elemental radii and artificial intelligence methods,*** Biomaterials 25, 1123, (2004).

[171] S. Senturk Dalgıç, V. Guder, ***Computational Modeling of the Liquid Structure of Grossular $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ Glass-Ceramics,***Acta Physica Polonica A, 129, 4, 535, (2016).

[172] S. Senturk Dalgıç, V. Guder, ***Computational modeling of the liquid structure of Grossular $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ glass-ceramics***(International congress on biomaterials and biosensors, Fethiye, 2015).

[173] U. Becker, K. Pollor, ***Molecular simulations of interfacial and thermodynamic mixing properties of grossular–andradite garnets,***Phys. Chem. Minerals, 29, 52, (2002).

[174] P. M. Halleck, ***The compression and compressibility of grossular garnet: A comparison of X-ray and ultrasonic methods,***(Ph.D. thesis, Chicago University,

1973).

[175] J. D. Bass, ***Elasticity of grossular and spessartite garnets by Brillouin spectroscopy,*** J. Geophys. Research, 94, 7621, (1989).

[176] J. A. Mandarıno, V. Anderson, ***Monteregian Treasures: The Minerals of Mont Saint-Hilaire, Quebec.***(Cambrıdge University Pres, Newyork, 1989).

[177] V. Haigis, M. Salanne, S. Simon, M. Wilke, S. Jahn, ***Molecular dynamics simulations of Y in silicate melts and implications for trace element partitioning,***Chem. Geology, 346, 14, (2013).

[178] S. Senturk Dalgıç, V. Guder, ***Study on Nanosize and Temperature Effect on a Bioglass-ceramic Grossular $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ Cubic Nanoparticle by Molecular Dynamics Simulations.*** (7th International Conference on Advanced Nanomaterials, Aveiro, 2016).

[179] J. H. Edgar, ***Properties of Group III Nitrides.*** (Institution of Electrical Engineers, London, 1994).

[180] R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, P. K. Lam, ***Theoretical study of BN, BP, and BAs at high pressures,*** Phys. Rev. B 36, 6058, (1987).

[181] N. E. Christensen, I. Gorczyca, ***Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure,***Phys. Rev. B 50, 4397, (1994).

[182] M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, A. Polian, ***Elastic constants of boron nitride,***J. Appl. Phys. 76, 832, (1994).

[183] P. K. Lam, R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, J. J. Pouch, S. A. Alterovitz, ***Materials Science Forum,*** Trans Tech Zurich, 54, 165, (1990).

[184] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, ***VMD - Visual Molecular Dynamics,***J. Molec. Graphics, 14, 33, (1996).

[185] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J.Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, *H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian,J.B. Cross,* ***Gaussian 03****,* Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford, 2004.

[186] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, ***Generalized Gradient Approximation Made Simple,***Phys. Rev. Lett., 77, 3865, (1996).

[187] R. W. G. Wyckoff, ***Crystal Structures.***(Interscience Publishers, New York, 1963).

[188] E. A. Mikajlo, K. L. Nixon, M. J. Ford, ***Electron momentum spectroscopy and linear combination of atomic orbitals calculation of bulk Na_2O****,* J. Phys.: Condens. Matter, 15, 2155, (2003).

[189] Y. N. Zhuravlev, N. G. Kravchenko, O. S. Obolonskaya, ***The Electronic Structure of Alkali Metal Oxides,*** Russian Journal of Physical Chemistry B, 4, 20, (2010).

[190] B. I. D. Brown, R. D. Shannon, ***Empirical Bond-Strength-Bond-Lenght Curves for Oxides,*** Acta Cryst. A 29, 266, (1973).

[191] J. M. Hughes, M. Cameron, K.D. Crowley, ***Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites,***American Mineralogist, 74, 870, (1989).

ÖZGEÇMİŞ

Vildan GÜDER, 29.10.1986 yılında Kütahya'da doğdu. İlköğretimimi Yunus Emre ve Şemsettin İlköğretim Okulunda, Lise öğrenimimi Afyon Yabancı Dil Ağırlıklı lise'de tamamladı. 2005-2006 öğretim yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümün'de lisans eğitimi başladı. Eğitimini 2009 yılında bitirdi.

2009 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2011 yılında Trakya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'na yatay geçiş yaptı ve 2012 yılında Trakya Üniversitesi'nden Yüksek Lisans Eğitimini tamamladı. 2012 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. 2011 yılında Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü ÖYP Araştırma Görevlisi sınavını kazanarak göreve başladı. Halen Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü ÖYP Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.