

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>'UN KATI VE SIVI FAZLARDA MOLEKÜLER  
DİNAMİK SİMÜLASYONU**

Fizikçi Filiz KAYADİBİ

**FBE Fizik Anabilim Dalı Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr.Çetin TAŞSEVEN**

**İSTANBUL, 2009**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1 GİRİŞ 1	
2 ETKİN ÇİFTLİ POTANSİYELLER .....2	
2.1 Giriş 2	
2.2 Vashishta-Rahman (VR) Potansiyeli.....2	
2.3 Katı Küre Model Potansiyelleri.....3	
2.4 Lennard-Jones Potansiyeli.....5	
2.5 Lennard-Jones Potansiyelinin Türevleri.....6	
2.5.1 (12–6–4) Potansiyeli.....6	
2.5.2 (m–6–8) Potansiyeli.....7	
2.5.3 Kihara Potansiyeli.....8	
2.6 Buckingham Potansiyeli.....9	
2.7 Buckingham Potansiyelinin Türevleri.....10	
2.8 Morse Potansiyeli.....12	
2.9 Perdelenmiş Coulomb Potansiyeli.....13	
2.10 Born-Mayer Potansiyeli.....14	
3 SİMÜLASYON (BİLGİSAYAR BENZETİMİ).....16	
3.1 Simülasyon Nedir?.....16	
3.1.1 Klasik Moleküler Dinamik .....17	
3.1.2 Monte Carlo Yöntemleri.....19	
3.1.2.1 Giriş.....19	
3.1.2.2 Monte Carlo İntegrasyonu (Vurma ve Kaçırma).....20	
3.2 Simülasyon Programı.....22	
3.2.1 Hareket Denklemi.....22	
3.2.2 İntegrasyon Algoritmaları.....23	
3.2.3 Potansiyel ve Kısa-Erim Kuvvet Hesabı.....23	
3.2.4 Ewald Toplamı.....24	
3.2.5 İlk Sıcaklık Değerini Hazırlama ve Kontrol .....25	
3.2.5.1 Tekrar Ayarlama (Rescaling).....26	
3.2.6 Başlangıç Yapısı.....27	
3.2.6.1 Skew Start Yöntemi.....28	
3.2.6.2 Başlangıç Hızları.....30	

3.2.7 Radyal Dağılım Fonksiyonu.....	30
3.2.8 Ortalama Kare Yerdeğiştirme, Difüzyon Sabiti, Brownian Hareketi.....	33
3.2.8.1 Ortalama Kare Yer Değiştirme Neden Önemlidir?.....	36
4 SÜPERİYONİK İLETKENLER.....	38
4.1 Süperiyonik Davranış.....	38
4.2 Kusurlar ve İyon Hareketi.....	38
4.2.1 Kusurlar .....	38
4.2.1.1 Schottky Bozukluğu.....	39
4.2.1.2 Frenkel Bozukluğu.....	39
4.2.2 Kusurların Sayılarına Göre Sınıflandırma.....	40
4.3 Süperiyonik Malzemelerin Sınıflandırılması.....	41
4.4 İyonik Bağlanma, Kovalent Bağlanma ve Ara Durumlar.....	42
4.5 Süperiyonik Sistemlerde Bilgisayar Modellemesi.....	43
4.6 Süperiyonik Malzemelerin Kullanım Alanları.....	44
5 MALZEME ve YÖNTEM.....	45
5.1 Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> nin Fiziksel Özellikleri.....	45
5.2 Potansiyel Modeli ve Parametrelerinin Hesabı.....	46
5.3 Simülasyon Koşulları.....	49
6 SONUÇLAR ve TARTIşMA.....	51
6.1 Radyal Dağılım Fonksiyonları.....	51
6.2 Ortalama Kare Yerdeğiştirme Grafikleri ve Difüzyon Katsayıları.....	56
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİş.....	63

## SİMGE LİSTESİ

$Z_{\alpha}$	$\alpha$ iyonunun etkin yükü
$\Delta t$	Zaman adım aralığı
$a_0$	Örgü sabiti
$A_{\alpha\beta}$	İtici potansiyelin etki parametresi
$c_0$	Örgü sabiti
$C_{\alpha\beta}$	Çekici potansiyel parametresi
$D$	Difüzyon katsayısı
$E_{\alpha}$	$\alpha$ iyonunun 1. iyonlaşma enerjisi
$E_{\beta}$	$\beta$ iyonunun elektron afinitesi
$g(r)$	Radyal dağılım fonksiyonu
$H_{\alpha\beta}$	İtici potansiyel parametresi
$\eta$	İtici potansiyelin sertlik derecesi
$N$	Toplam iyon sayısı
$P$	Basınç
$P_{\alpha\beta}$	Çekici potansiyel parametresi
$r_i$	$i$ atomunun konumu
$T$	Sıcaklık
$t$	Zaman
$V$	Hacim
$v$	Hız
$V(R)$	Konuma bağlı potansiyel fonksiyonu
$x$	Konum
$\alpha$	Polarizebilite
$\rho$	Sayısal yoğunluk
$\sigma_{\alpha}$	$\alpha$ iyonunun yarıçapı

## KISALTMA LİSTESİ

MC	Monte Carlo
MD	Moleküler Dinamik
MSD	Ortalama Kare Yerdeğiştirme
RDF	Radyal Dağılım Fonksiyonu
VR	Vashishta-Rahman

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Katı-küre potansiyelleri (Kaplan, 2006).....	4
Şekil 2.2 Lennard-Jones potansiyeli (Kaplan, 2006).....	5
Şekil 2.3 Yüklerin birbirini örtmesi (Kittel, 1986).....	6
Şekil 2.4 Buckingham potansiyeli (Bütün denklemlerde $R_{min}$ , $R_m$ olarak gösterilmiştir) (Kaplan, 2006).....	10
Şekil 2.5 Morse potansiyeli (Kaplan, 2006).....	12
Şekil 3.1 Simülasyon bir köprü görevi görür. a) Mikroskobik ve makroskobik. b) Teori ve deney.....	16
Şekil 3.2 Dinamik moleküler modellenmesindeki hiyerarşik adımlar (Haile, 1997).....	18
Şekil 3.3 Dairenin alanını bulmak için yapılan vurma ve kaçırma integralinin geometrisi (Allen ve Tildesley, 1991).....	20
Şekil 3.4 sayısının MC atış sayısına göre fonksiyonu gösterilmektedir. Üçgenler daire alanı, kareler ise Buffon iğne deneyidir (Allen ve Tildesley, 1991).....	21
Şekil 3.5 “Skew Start” yöntemidir. N tane molekül a eşit aralıklarla yerleştirilmiştir, k tane hücre ilerdeki (burada $k=5$ ) MD hücre yansımasının köşesi ile birleştiren çizgi üzerindedir. Orijinal hücreye dönüldüğünde min (d,a) gerçekten minimum aralığı sağlar (Refson, 2000).....	29
Şekil 3.6 Radyal dağılım fonksiyonu hesabında kullanılan merkezdeki atoma göre yerdeğiştirme ve kabuk kalınlığı.....	32
Şekil 3.7 a) Radyal dağılım fonksiyonu b) Fonksiyona karşılık gelen atomların konumları aynı renkle gösterilmiştir.....	33
Şekil 3.8 30 saniye aralıklarla gözlenen su içindeki parçacıkların konumları (Perin, 1909)....	35
Şekil 3.9 Katı-küre potansiyeline sahip atomlar için zamana bağlı ortalama kare yerdeğiştirme grafığı.....	37
Şekil 4.1 İdeal bir kristalde iyon geçişi.....	38
Şekil 4.2 a) Atomsal boşluk. b) Anyon-katyon ikili boşluğu.....	39
Şekil 4.3 Doğrudan yer değiştirme.....	40
Şekil 4.4 Dolaylı yer değiştirme.....	40
Şekil 4.5 Kusurlarına göre kristal yapılar.....	41
Şekil 4.6 AgI (tip1), -PbF <sub>2</sub> (tip2), ve K -alumina (tip3) için sıcaklığa karşı iyonik iletkenliğin şematik bir çizimi (Keen, 2002). T <sub>c</sub> ve T <sub>m</sub> ayrı ayrı süperiyonik ve erime geçişlerinin sıcaklıklarını göstermektedir.....	42
Şekil 4.7 Tam iyonik bağ yapmış temsili atom görünümü.....	42
Şekil 4.8 Kovalent bağ yapmış temsili atom görünümü.....	43

Şekil 4.9 Süperiyonik malzemelerde temsili bağ şekli.....	43
Şekil 5.1 ' un kristal yapısı. Büyük atomlar Bi, küçük atomlar ise Mg atomlarıdır.....	45
Şekil 5.2 Çizelge 5.3 ile verilen potansiyelin grafiği.....	48
Şekil 6.1 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Mg-Mg atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu grafikleri.....	53
Şekil 6.2 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Mg-Bi atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu grafikleri.....	53
Şekil 6.3 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Bi-Bi atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu grafikleri.....	54
Şekil 6.4 Mg-Mg, Mg-Bi ve Bi-Bi arasındaki radyal dağılım fonksiyonlarının daha önce yapılmış bir çalışma (Wijs vd., 1996) ile karşılaştırılması.....	54
Şekil 6.5 Mg-Mg atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonunun daha önce yapılmış bir çalışma (Wijs vd., 1996) ile karşılaştırılması.....	55
Şekil 6.6 Mg-Bi atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonunun daha önce yapılmış bir çalışma (Wijs vd., 1996) ile karşılaştırılması.....	55
Şekil 6.7 Bi-Bi atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonunun daha önce yapılmış bir çalışma (Wijs vd., 1996) ile karşılaştırılması.....	56
Şekil 6.8 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Mg ve Bi atomlarının ortalama kare yer değiştirme grafikleri.....	57
Şekil 6.9 300K, 900K ve 1105K' de Mg ve Bi iyonlarının ortalama kare yer değiştirme grafikleri.....	58
Şekil 6.10 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Mg ve Bi iyonları için sıcaklığa bağlı olarak difüzyon katsayılarının değişimi grafiği.....	59

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1 Pauling skalası (Pauling, 1932).....	42
Çizelge 5.1 ' un kristal yapısının örgü koordinatları (Galasso, 1970).....	45
Çizelge 5.2 Potansiyel parametreleri hesaplanırken kullanılan veriler.....	47
Çizelge 5.3 Potansiyel parametre değerleri.....	48
Çizelge 5.4 300K-1105K sıcaklık değerleri arasındaki yoğunluklar.....	49
Çizelge 5.5 1105K için simülasyon giriş parametrelerinin örnek dosyası.....	50
Çizelge 5.6 Simülasyon başlangıç şartları için örnek dosya.....	50
Çizelge 6.1 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında radyal dağılım fonksiyonlarının 1. tepelerinin yükseklikleri ve konumları.....	51



## ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlarken bana yol gösterici olan, ayrıca çalışmalarımı yaparken benden yardımlarını esirgemeyen ve her zaman örnek almaya çalıştığım ve çalışacağım danışman hocam Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN' e çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımı yaparken bana her zaman yardımcı olan ve her konuda destek olan Arş. Gör. Seçkin D. GÜNAY' a çok teşekkür ederim.

Yrd. Doç. Dr. H. Birtan KAVANOZ ve diğer grup üyeleri Arş. Gör. Ünsal AKDERE ve Arş. Gör. Fatma KOSOVALI ÇAVUŞ' a maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Babam Sabit KAYADİBİ, annem Semahat KAYADİBİ, ablam Yeliz ve kardeşlerim Murat ve Serhat KAYADİBİ' ye her zaman bana güvendikleri ve her zaman her konuda bana yardımcı oldukları için çok teşekkür ederim.

Ayrıca arkadaşlarım Nesrin ATMACA, Utku CANCI, Gülay GÜNDAY, Başak MEMİŞOĞLU ve Sevilay UÇAR' a verdikleri büyük manevi destekten dolayı çok teşekkür ederim.

## ÖZET

Magnezyumun (Mg) bizmut (Bi) ile olan alaşımları hem fiziksel hem de kimyasal açıdan bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. Katı  $Mg_3Bi_2$ ,  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarına sahiptir.  $\alpha$ - $Mg_3Bi_2$  anti- $La_2O_3$  kristal yapı grubuna dahil bir yarıiletkenidir. Ancak, erime sıcaklığından (1094K) önce yaklaşık 976K’ de Mg iyonlarının oluşturduğu altyapı ikinci dereceden yapısal bir faz geçişine uğrar ve  $\beta$  fazına geçerek süperiyonik iletken olur. Süperiyonik iletkenlerin günümüzde yakıt hücreleri, katı piller, zararlı gaz ayrıştırıcıları gibi pek çok kullanım alanı vardır. Ancak süperiyonik iletken olan  $Mg_3Bi_2$  üzerine yapılan araştırmalar oldukça sınırlıdır.

Bu araştırmanın amacı öncelikle sistemdeki iyonlar arası etkileşmeleri makul derecede temsil edebilecek bir potansiyel modeli tespit etmek ve potansiyel parametrelerini belirlemektir. Daha sonra sıvı ve katı sistemlerin araştırılmasında sıklıkla kullanılan MOLDY isimli moleküler dinamik simülasyon programını bu etkileşme potansiyeline göre düzenleyerek,  $Mg_3Bi_2$ ’ un  $\alpha$ ,  $\beta$  ve sıvı fazlardaki statik ve iyonik transport özelliklerini incelemektir.

Sonuç olarak, sistemin statik özelliklerini düşük sıcaklıklarda incelerken potansiyelden kaynaklanan eksiklikler olduğuna ancak; yüksek sıcaklıklarda hem statik ve transport özelliklerinin hem de faz geçişlerinin yeteri derecede iyi çalışıldığına karar verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Moleküler dinamik simülasyon, Süperiyonik iletkenler,  $Mg_3Bi_2$ , Radyal dağılım fonksiyonu, Difüzyon katsayısı, Moldy, Vashishta-Rahman

## ABSTRACT

The alloy of magnesium with bismuth ( $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ ) arouse scientist's interest from a physical and chemical point of view. Solid  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  has  $\alpha$  and  $\beta$  phases.  $\alpha$ -  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  is a semiconducting compound with the anti- $\text{La}_2\text{O}_3$  structure. Mg lattice undergoes a second-order phase transition at 976K before melting point (1094K) and for this reason  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  is called superionic conductor. Nowadays, superionic conductors have been using various applications such as fuel cells, solid-state batteries and decomposition of pollutant gases. However investigations on the  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  are pretty limited.

The aim of this study; firstly, to obtain a semi-empirical partially ionic model potential and determine parameters of this model potential which is adequate for inter-ionic interactions in  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ . Then, to modify the molecular dynamics programme called MOLDY which is a classical molecular dynamics programme and often used to investigate liquids, solids and their order-disorder transitions. Finally, to analyze outputs for statics and transport properties.

In concluding, the potential presented here does not determine the statics structure at low temperatures, however order-disorder transition and melting are well identified and reproduced at high temperatures.

**Key Words:** Molecular dynamics simulation, Superionic conductors,  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ , Pair distribution function, Diffusion coefficient, Moldy, Vashishta-Rahman

## 1 GİRİŞ

Süperiyonik iletkenler, elektronik olarak yalıtkan iyonik olarak iletken katı malzemelerdir. Bu iletkenlerin erime sıcaklığından önce alt yapılarından birinin sıcaklıkla bozularak bir sıvı gibi çok yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması, katı yakıt pilleri başta olmak üzere süperiyonik malzemelere oldukça geniş bir uygulama alanı sağlamıştır.

Magnezyum Bizmut ( $Mg_3Bi_2$ ) sistemi, fiziksel ve kimyasal bakış açısından süperiyonik iletkenlik özelliği başta olmak üzere çeşitli sebeplerden dolayı oldukça ilgi çekici bir sistem olmuştur. Fakat yüksek erime sıcaklığı (1094K), teknolojik uygulamalarını kısıtlamış ve bugüne kadar üzerinde çok fazla çalışma yapılmamıştır. Yapılan çalışmalar içerisinde en önemlileri şunlardır. Barnes (1994), nötron saçılması deneyi ile süperiyonik fazdaki  $Mg_3Bi_2$ ' un statik yapısını incelemiştir. Wijs vd. (1996), first-principles moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile sıvı  $Mg_3Bi_2$ ' un statik yapısını incelemiştir. Howells vd. (1999), nötron saçılması deneyi ile süperiyonik ve sıvı fazlardaki  $Mg_3Bi_2$ ' un bazı transport özelliklerini incelemiştir. Katı durumdaki  $Mg_3Bi_2$  anti- $La_2O_3$  yapısına ve birim hücresinde bir moleküle sahiptir.

Özetle,  $Mg_3Bi_2$ ' un sıcaklığı artırıldığı zaman sistem doğrudan erimeye uğramadığı, ilk öce (976K' de)  $\beta$  fazı dediğimiz süperiyonik faza geçiş yaptığı daha sonra (1094K' de) eridiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca sıvı  $Mg_3Bi_2$  sıvı yarıiletkenlere klasik bir örnektir.

Biz de  $Mg_3Bi_2$  için Vashishta-Rahman potansiyel fonksiyonunu kullanarak yeni bir iyonlar arası etkileşme potansiyel modeli oluşturduk. Bu şimdiye kadar  $Mg_3Bi_2$  için oluşturulmuş ilk klasik model potansiyeldir. Bu potansiyel modelini MOLDY adlı açık kaynak kodlu klasik moleküler dinamik simülasyon programına ekleyerek ve NVE topluluğunda; katı, sıvı ve süperiyonik fazlarda  $Mg_3Bi_2$  için simülasyon yaptık (Günay v.d., 2009). Elde ettiğimiz radyal dağılım fonksiyonlarını, ortalama kare yerdeğiştirme fonksiyonlarını ve difüzyon katsayılarını daha önce çalışılmış bazı sonuçlarla karşılaştırdık ve oldukça iyi uyum içerisinde olduğunu gördük.

Bu tez çalışmasının 2. bölümünde özellikle kullandığımız MOLDY programının içerisinde dahil olan etkin-çiftli potansiyel modellerini ve bizim de sonradan dahil ettiğimiz Vashishta-Rahman potansiyelini inceledik. 3. bölümde simülasyon tekniklerini ve bir sisteme nasıl uygulanacağını, 4. bölümde süperiyonik iletkenleri, 5. bölümde  $Mg_3Bi_2$  sisteminin yapısal özelliklerini ve potansiyel parametrelerimizi nasıl bulduğumuzu anlattık. 6. ve son bölümde ise elde ettiğimiz sonuçları ve bazılarının önceki çalışmalarla karşılaştırılmasını gösterdik.

## 2 ETKİN ÇİFTLİ POTANSİYELLER

### 2.1 Giriş

Potansiyel enerji, fiziksel bir sistemde depolanan enerji olarak düşünülebilir. Bu enerji, diğer enerji türlerine dönüşebilme potansiyelini taşıdığı için “potansiyel enerji” adını almıştır. Model potansiyeller farklı fiziksel ve kimyasal problemlerde geniş kullanım alanına sahiptir. Potansiyel parametreleri, deneysel ve kuramsal hesaplar sonucu bulunur. Model potansiyeller, moleküler dinamik ve Monte-Carlo simülasyonlarında çokça kullanılmaktadır. Bilgisayarların hızlarının artmasıyla daha karmaşık analitik potansiyel türleri, daha fazla parametreler ile simülasyonlarda kullanılabilir olmuştur.

Kullandığımız moleküler dinamik simülasyon programımızın içerisinde bulunan potansiyeller ana başlıklar halinde şöyle sıralanabilir: Lennard-Jones, Buckingham, MCY, Generic, Morse, HIW.

Diğer potansiyel tipleri de programın içine kolayca eklenebilir, başka bir potansiyel türünü programın içine ekleyebilmek için programın kernelinde bazı değişiklikler yapmak yeterlidir. Biz de  $Mg_3Bi_2$  için en uygun potansiyel tipi olan Vashista-Rahman potansiyelini programın içerisine ekledik.

### 2.2 Vashishta-Rahman (VR) Potansiyeli

Vashishta-Rahman Potansiyeli 1978 ([Vashishta](#) ve [Rahman](#), 1978) yılında  $\alpha$ -AgI molekülünün içinde Ag iyonlarının difüzyonunu moleküler dinamik hesap yöntemiyle incelemek amacıyla Vashishta ve Rahman tarafından kullanılmıştır. Potansiyel denklemi,

$$V(R) = \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R} + \frac{H_{\alpha\beta}}{R^{\eta_{\alpha\beta}}} - \frac{P_{\alpha\beta}}{R^4} - \frac{C_{\alpha\beta}}{R^6} \quad (2.1)$$

şeklindedir. Kovalent karakterli etkileşmelerin baskın olduğu birçok sistemin hem katı hem de sıvı haldeki özelliklerinin incelenmesinde başarılı olmuştur. İyonlar arası potansiyel, Pauling’ in iyonik çap fikrinden yola çıkılarak oluşturulmuştur. Kristalin kararlılığından iyonların temas etmekte olduğu kabul edilir ve ilgili yarıçaplar toplamı iyonik mesafelere eşit olur. (2.1) denklemi ile verilen ifadedeki parametreler aşağıdaki denklemlerdeki gibi hesaplanmaktadır.

$$H_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})^{\eta_{\alpha\beta}} \quad (2.2)$$

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\alpha_{\alpha} Z_{\beta}^2 + \alpha_{\beta} Z_{\alpha}^2) \quad (2.3)$$

$$C_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_{\alpha} \alpha_{\beta} E_{\alpha} E_{\beta}}{E_{\alpha} + E_{\beta}} \quad (2.4)$$

Bu potansiyel ifadesindeki ilk terim coulomb etkileşmelerini gösterir ve  $Z_{\alpha\beta}$  etkin yük değerleridir. Tam yük yerine etkin yükün göz önüne alınması ile, kovalentlilik veya diğer bir deyişle iyonların polarizasyon etkileri kabaca hesaba katılmış olur. İkinci terim kısa mesafeli itici etkileşmenin Pauling formudur ve Pauli dışarılama ilkesinden ileri gelir.  $A_{\alpha\beta}$  ve  $\eta_{\alpha\beta}$  itici etkileşmenin kuvvetliliğini ve katılığını belirlemektedir. AgI gibi malzemelerin kristal yapısı anyon-anyon ve anyon-kasyon uzaklıkları ile belirlenir. Böylece kristalin yapısı iyonların büyüklüğünün belirlenmesi için yeterlidir. Anyon ve kasyonların iyonik yarıçapları  $\sigma_{\alpha,\beta}$  aşağıdaki bağıntılar kullanılarak hesaplanır.

$$\sigma_{+} + \sigma_{-} = \text{anyon-kasyon en yakın komşu uzaklığı}$$

$$\sigma_{-} + \sigma_{-} = \text{anyon-anyon en yakın komşu uzaklığı}$$

Üçüncü terim monopol-indüklenmiş dipol etkileşmelerini temsil eden çekici etkileşmedir. Bu etkileşme, bir iyonun başka bir iyonun coulomb alanı ile etkileşmesinden oluşan polarizasyondan kaynaklanır. Katı halde bu terimin ortaya çıkmamasının nedeni kristallerin kararlılığı ile açıklanabilir. Kristallerin kararlı olması ve simetrisinden dolayı sistem için hesap yapıldığında sistemin polarizasyonu sıfır olur ve monopol-indüklenmiş dipol terimi ihmal edilebilir. Ancak sıvı halde, katı halde bulunan simetri kaybolduğundan, bu etkileşmede potansiyel enerjide hesaba katılmalıdır. Son terim ise van der Waals etkileşme terimidir.

### 2.3 Katı Küre Model Potansiyelleri

Katı-küre modeli, bir atomu tanımlamak için kullanılan en basit modeldir (Shimoji, 1977) ve

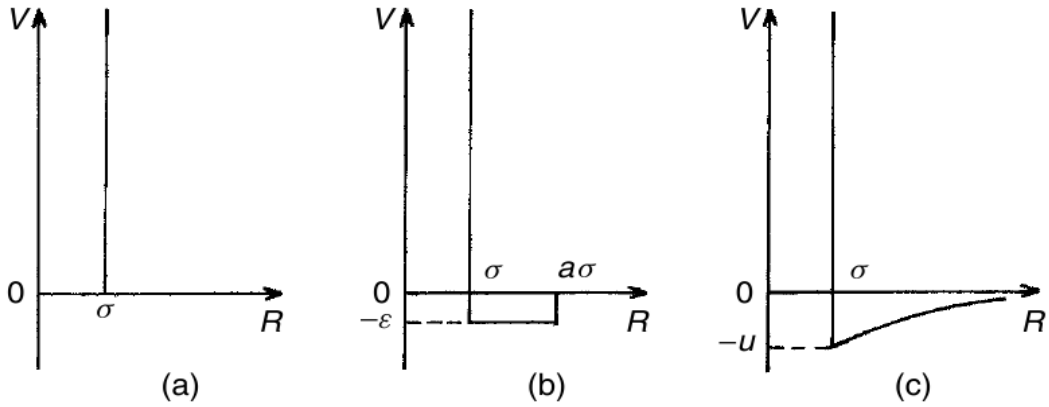
bu modelle atom; katı ve hiçbir şeyi geçirmeyen bir küre olarak ele alınır.

Bu küre, tek parametrelili potansiyel fonksiyonu ile aşağıdaki gibi tanımlanır. Kürelerin yarıçaplarının toplamından kısa mesafelerde potansiyel değeri sonsuz, daha uzun mesafelerde ise sıfır kabul edilir.

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R \leq \sigma \\ 0 & R > \sigma \end{cases} \quad (2.5)$$

Burada  $\sigma$ , en yakın yaklaşma mesafesidir ve kürelerin yarıçaplarının toplamıdır. Bu potansiyel nicel değerler gerektiren problemlerde yaygın olarak kullanılır. Örneğin (2.5) potansiyelinin uygulanması ile katılarda yer değiştiren atomların sayıları ve onların enerji dağılımlarının büyüklük dereceleri tahmin edilebilir. Aynı zamanda bu potansiyel sıvı hal için yapılan simülasyonlarda da oldukça kullanışlıdır. Bunun sebebi akışkanların kısa mesafelerde güçlü itici etkileşmelere ve uzun mesafelerde zayıf çekici etkileşmelere sahip olmasıdır. Çekici terim katı küre potansiyeline sıkça eklenir. Bunun için en basit örnek  $\mathcal{E}$  derinliğinde,  $\sigma(a-1)$  genişliğinde dikdörtgen kuyu potansiyelidir (Şekil 2.1(b)):

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R \leq \sigma \\ -\epsilon & \sigma < R \leq a\sigma \\ 0 & R > a\sigma \end{cases} \quad (2.6)$$



Şekil 2.1 Katı-küre potansiyelleri (Kaplan, 2006).

(2.6) potansiyeli (2.5) potansiyeli ile karşılaştırıldığında; a ve  $\sigma$  parametrelerindeki esneklikten kaynaklı bir avantaja sahiptir.

Bir başka potansiyel ise Sutherland ( $\infty -6$ ) potansiyelidir (Şekil 2.1 (c)):

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R \leq \sigma \\ -u(\sigma/R)^6 & R > \sigma \end{cases} \quad (2.7)$$

Burada  $u$ ,  $R=\sigma$  daki çekici değeri temsil etmektedir.

## 2.4 Lennard-Jones Potansiyeli

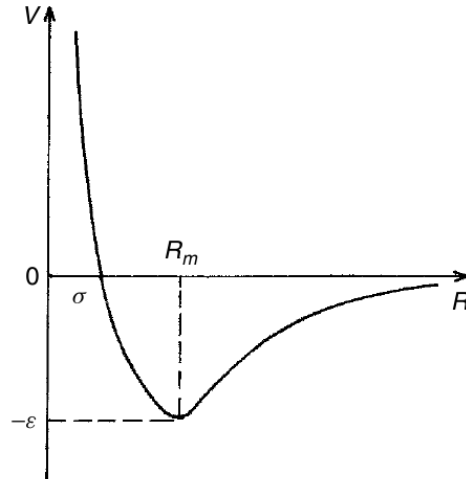
Bu potansiyelin genel şekli aşağıdaki gibidir:

$$V(R) = \frac{\lambda_n}{R^n} - \frac{\lambda_m}{R^m} \quad (2.8)$$

Bu potansiyel ilk olarak Lennard-Jones (1924) tarafından asal gazların termodinamik özelliklerini hesaplamak için kullanılmıştır. Daha sonra değişik sistemlerde de oldukça yaygın olarak kullanılmıştır. Potansiyel, (12-6) potansiyeli olarak yeniden adlandırılmış ve aşağıdaki gibi yazılmıştır.

$$V(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

Burada  $\epsilon$ ,  $R_m = 2^{1/6} \sigma$  minimum değerinde potansiyel kuyusunun derinliğidir.  $\sigma$ ,  $V(R) = 0$  'daki  $R$ 'nin değeridir.

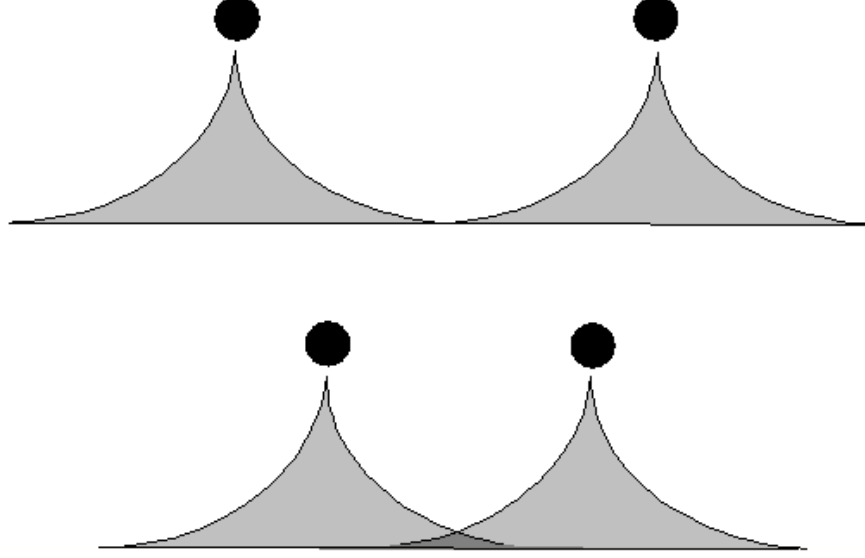


Şekil 2.2 Lennard-Jones potansiyeli (Kaplan, 2006).

Bu potansiyelde ilk terim itici etkileşmeyi göstermektedir. İki atom birbirine yaklaştırıldığında yük yoğunlukları dereceli olarak birbirini örtmeye başlar ve sistemin elektrostatik enerjisi değişir. Yeterince yakın mesafelerde, Pauli dışlama ilkesi nedeniyle, itici



bir enerji oluşur. Bu ilkenin basit ifadesi şudur: tüm kuantum sayıları aynı olan iki elektron aynı yerde bulunamaz. İki atomun yük dağılımları birbirini örtmeye başladığında, A atomu elektronları B atomu elektronlarının bulunduğu durumları işgal etmeye (ve bunun tersine) yönelirler.



Şekil 2.3 Yüklerin birbirini örtmesi (Kittel, 1986).

Pauli ilkesi birden çok sayıda elektronun aynı durumu işgal etmesini önler; dolu yörüngelerdeki elektron dağılımlarının birbirini örtebilmesi bu elektronlardan bir kısmının boş olan üst yörüngelere geçmesiyle mümkün olur. O halde, elektron örtüşmesi sistemin toplam enerjisini artırır ve etkileşmeye itici bir katkı yapar.

Bu potansiyeldeki ikinci terim ise çekici etkileşmeyi göstermektedir. van der Waals, London veya dipol-dipol etkileşmesi olarak bilinen bu etkileşme asal gaz kristalleri ile birçok organik molekül kristallerinde temel çekici etkileşmedir.

Buckingham (exp-6) potansiyeli, Lennard-Jones (12-6) potansiyeli ile hemen hemen aynıdır. Buckingham (exp-6) potansiyeli teorik olarak Lennard-Jones (12-6) potansiyelinden daha iyi sonuçlar verir. Ancak, matematiksel uygunluğundan dolayı, Lennard-Jones potansiyeli birçok fiziksel ve kimyasal olaylarda kullanılmaktadır. (2.8) denklemindeki itici terimde bulunan, üzeri n ifadesi, problemden probleme 12-25 aralığında değişir.

## 2.5 Lennard-Jones Potansiyelinin Türevleri

### 2.5.1 (12-6-4) Potansiyeli

$R^{-6}$  lı terim, nötr sistemlerin etkileşme enerjilerinin dağılımında baskın rol oynar. İyonlar

ve nötr moleküller veya atomlar arası etkileşmelerde indüksiyon enerjisi de önemlidir. İndüksiyon enerjisine liderlik eden terim  $R^{-4}$  ile orantılıdır. Bundan dolayı Mason ve Schamp (1958), (12-6-4) potansiyelini önermişlerdir. Bu potansiyel, iyonlarla nötr sistemler arasındaki etkileşmeyi tarif eder.

$$V(R) = 2 \in \left[ \left(1 + \gamma \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 2\gamma \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 - 3(1 - \gamma) \left(\frac{\sigma}{R}\right)^4 \right) \right] \quad (2.10)$$

Burada  $\mathcal{V}$  parametresi  $R^{-6}$  ile orantılı terimin göreceli etkisinin ölçüsüdür. Eğer  $\mathcal{V}=1$  ise (12-6-4) potansiyeli (12-6)' ya, eğer  $\mathcal{V}=0$  ise (12-4) potansiyeline dönüşür.

### 2.5.2 (m-6-8) Potansiyeli

Klein ve Hanley (1970), Lennard-Jones potansiyeline dipol-kuadrupol terimini ve itici kısma üssü m değişkenini eklemeyi önermişlerdir. Klein-Hanley potansiyeli,

$$V(R) = \frac{A}{R^m} - \frac{B}{R^6} - \frac{C}{R^8} \quad (2.11)$$

m, A, B ve C olmak üzere 4 parametreye sahiptir. Yazarlar (Klein ve Hanley, 1970) potansiyel (2.11)' in özellikle aşağıdaki şeklini uygulamaktadırlar.

$$V(R) = \in \left[ \frac{6 + 2\gamma \left(\frac{R_m}{R}\right)^m}{m-6} - \frac{m - \gamma(m-8)}{m-6} \left(\frac{R_m}{R}\right)^6 - \gamma \left(\frac{R_m}{R}\right)^8 \right] \quad (2.12)$$

Burada m,  $\mathcal{V}$ ,  $\in$  ve  $R_m$  potansiyelin parametreleridir. Eğer  $\mathcal{V}=0$  ise (2.12) denklemi şu hale gelir.

$$V(R) = \in \left[ \frac{6}{m-6} \left(\frac{R_m}{R}\right)^m - \frac{m}{m-6} \left(\frac{R_m}{R}\right)^6 \right] \quad (2.13)$$

Burada m=12 ve  $R_m = 2^{1/6} \sigma$  için (2.13) denklemi Lennard-Jones potansiyeline dönüşür.

Potansiyel (2.13), Maitland ve Smith tarafından değiştirilmiştir. Onlar (2.13) potansiyeline benzer formda bir potansiyel seçmişlerdir. Fakat itici terimdeki R' li terimin üssü olan m ifadesi yerine;

$$m = n + \gamma \left( \frac{R_m}{R} - 1 \right)$$

ifadesini kullanmışlardır.

Değiştirilmiş potansiyel Aziz ve Tokay (1975)' daki gazların özelliklerini açıklamak için kullanılmıştır.

Potansiyel (2.12), aynı parametrelerle farklı tek-atomlu gazlardaki denge özelliklerini ve transport katsayılarını bulmada yeterince esnek olduğunu kanıtlamıştır. Hanley ve Klein asal gazlar için  $m=11$  ve  $\gamma=3$ ' ün en uygun parametreler olduğunu bulmuştur. Potansiyel (2.12)' deki farklı parametrizasyonlar başka kaynaklar tarafından tartışılmıştır (Nain vd., 1976) ve bu potansiyel asal gazların ısı iletkenliğini uygun bir şekilde açıkladığını göstermişlerdir.

### 2.5.3 Kihara Potansiyeli

Bazı durumlarda molekül büyüklüğü önem kazanır. Kristal örgüde ve bir sıvıda; moleküllerin dizilimi, indirgenmiş durum denklemi ve diğerleri bu kategoriye dâhildir. Kihara (1964) molekül büyüklüğünü dikkate alan bir Lennard-Jones potansiyeli türevi öne sürmüştür. Kihara' ya göre, her molekül kendi eksenini etrafında dönen dışbükey bir cisim gibi ele alınır ve moleküller arası etkileşme mesafesi bu cisimlerin yüzeyleri arasındaki mesafe olarak alınır.

Kihara potansiyeli;

$$V(R) = \epsilon \left[ \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right] \quad (2.14)$$

Burada  $\rho$ , verilen bir durumda etkileşen moleküllerin yüzeyleri arasındaki en küçük mesafe olarak alınır.

Şunu da belirtmek gerekirse;  $\rho$ , moleküllerin en yakın noktalarının arasındaki uzaklıktır ve moleküllerin kütle merkezlerinin arasındaki R mesafesine bağlıdır ve ayrıca moleküllerin büyüklüklerine ve uzaydaki göreceli durumuna da bağlıdır. Moleküllerin yönelimleri üzerinden alınan ortalama,

$$\rho = R - 1/2(\bar{l}_a + \bar{l}_b) \quad (2.15)$$

Burada  $\bar{l}_a$  ve  $\bar{l}_b$  moleküllerin ortalama çapıdır ve difüzyon veya diğer termodinamik özellikler için deneysel verilerden çıkarılırlar (Kihara, 1964 ).

$\rho_0$  parametresi potansiyel eğrisinin minimumuna karşılık gelir ve  $\epsilon$ , potansiyel kuyusunun derinliğini temsil eder.

Kihara potansiyelinin moleküler kristallerde ve sıvılarda moleküller arası etkileşmelerde kullanıldığı birçok kaynak vardır (Kihara, 1964; Kobashi ve Kihara, 1980; Sinanoğlu, 1967).

## 2.6 Buckingham Potansiyeli

1938 yılında Buckingham tarafından önerilen model potansiyel (Buckingham, 1938), dipol-dipol ( $\approx R^{-6}$ ) ve dipol-kuadrupol ( $\approx R^{-8}$ ) dağılımlarından dolayı çekici bir terime sahiptir. İtici kısım, exponansiyel bir fonksiyon ile ifade edilir.

$$V(R) = Ae^{-\alpha R} - \frac{\lambda}{R^6} - \frac{\lambda'}{R^8} \quad (2.16)$$

Bu potansiyel Lennard-Jones potansiyeli ile karşılaştırıldığında, exponansiyel terimden dolayı pratik bir hesabı olmaması sebebiyle daha zordur. Bir yandan da fiziksel olarak bakıldığında daha gerçekçidir. (2.16) potansiyeli dört parametreye sahiptir.

Buckingham (exp-6) potansiyelinin geniş bir kullanım alanı vardır ve aşağıdaki şekilde yazılabilir.

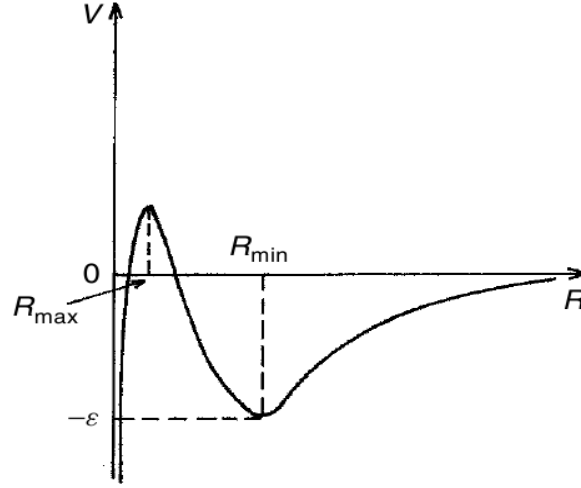
$$V(R) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{R}{R_m} \right) \right] - \left( \frac{R_m}{R} \right)^6 \right\} \quad (2.17)$$

Burada  $\epsilon$ , potansiyel kuyusunun derinliğidir.  $R_m$  ise minimum noktanın bulunduğu konumu verir.  $\alpha$ , exponansiyel itmenin dikliğini verir. Bu potansiyelin birçok uygulama yeri vardır, örneğin atom-atom potansiyel şemasında (Kaplan, 1986; Perstin ve Kitaigorodsky, 1987; Schnepf, 1969); atom-atom etkileşimlerinin toplamı, moleküller arası potansiyel yaklaşımı olarak ele alınır.

Küçük  $R$  değerlerinde Buckingham potansiyelinin uygulanamadığına dikkat edilmelidir; çünkü  $R \rightarrow 0$  da potansiyel  $-\infty$ 'a yakınsar ve yanlış bir maximum değere gider (Şekil 2.4).

Burada  $R_{\max}$  küçük olduğundan bu hatayı düzeltmenin en kolay yolu  $R \leq R_{\max}$  değerlerini katı-küre modeli olarak almaktır.

$$V(R) = \begin{cases} -\infty & R \leq R_{\max} \\ (2.16) \text{ yada } (2.17) & R > R_{\max} \end{cases} \quad (2.18)$$



Şekil 2.4 Buckingham potansiyeli (Bütün denklemlerde  $R_{\min}$ ,  $R_m$  olarak gösterilmiştir) (Kaplan, 2006).

Birçok uygulamada, küçük  $R$  bölgesi önemsizdir. Böyle durumlarda Buckingham potansiyelini basit ( $\exp(-6)$ ) formunda kullanmak uygundur.

## 2.7 Buckingham Potansiyelinin Türevleri

Küçük  $R$  değerlerinde doğru davranış elde etmek için Buckingham potansiyelinin birçok türevi literatürde bulunmaktadır. Şimdi bazılarını ele alalım.

Buckingham-Corner potansiyelinde (Buckingham, 1961), küçük  $R$  değerlerindeki hatayı düzeltmek amacıyla çekici kısma bir exponansiyel terim eklenmiştir.

$$V(R) = \begin{cases} A \exp\left[-\alpha \frac{R}{R_m}\right] - \left(\frac{\lambda}{R^6} + \frac{\lambda'}{R^8}\right) \exp\left[-4\left(\frac{R_m}{R} - 1\right)^3\right] & R < R_m \\ A \exp\left[-\alpha \frac{R}{R_m}\right] - \left(\frac{\lambda}{R^6} + \frac{\lambda'}{R^8}\right) & R > R_m \end{cases} \quad (2.19)$$

Burada;

$$A = \left[-\epsilon + (1 + \beta)\left(\alpha / R_m^6\right)\right] e^\alpha,$$

$$\lambda = \epsilon \alpha R_m^6 / [\alpha(1 + \beta) - 6 - 8\beta],$$

$$\lambda' = \beta R_m^2 \lambda,$$

$$\beta = \left[ \frac{\lambda'}{R^8} / \frac{\lambda}{R^6} \right]_{R=R_m}$$

ve  $\alpha, \epsilon$  ve  $R_m$  (2.17) potansiyelindeki parametrelerle aynı anlama gelmektedir.

Ahlrichs vd. (1977), Buckingham-Corner potansiyelinin yeni bir şeklini önermişlerdir. Dispersiyon teriminin  $R^{-10}$  kuvvetine kadar değişebileceğini söylemişlerdir. Dispersiyon sabitleri  $C_6, C_8, C_{10}$  dur. Asal gaz atomlarının karışımlarında, Ahlrichs-Penco-Scoles potansiyeli şu şekildedir.

$$V(r) = \begin{cases} A \exp(-\alpha R) - \left( \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \right) \exp \left[ - \left( \frac{1.28R_m}{R} - 1 \right)^2 \right] & R < 1.28R_m \\ A \exp(-\alpha R) - \left( \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \right) & R \geq 1.28R_m \end{cases} \quad (2.20)$$

Küçük R değerlerinde, eklenmiş olan eksponansiyel terim, potansiyeli kuvvetlendirir. Büyük R değerlerinde (2.20) potansiyeli dispersiyon enerjisi için teorik bir anlam taşır.

(2.19) ve (2.20) potansiyellerindeki  $R \rightarrow 0$  da  $V(R)$ ' nin hatalı davranışı dispersiyon kısmındaki eksponansiyel terime iyileştirilerek düzeltilir. Eksponansiyel itici terim  $R^{-n}$  ile çarpılarak bu gerçekleşir. Böylece dispersiyon terimi küçük R değerleri için baskın olmaz. Böyle bir yol Buckingham (exp-6) potansiyeline uygulanarak Karr-Konowalow potansiyelini (Karr ve Konowalow, 1964) bize verir.

$$V(r) = \frac{\epsilon}{\alpha} (\alpha + 6) \left( \frac{R_m}{R} \right)^6 \left\{ \frac{6}{\alpha + 6} \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{R}{R_m} \right) \right] - 1 \right\} \quad (2.21)$$

Dispersiyon teriminin  $R \rightarrow 0$ ' da oluşturduğu ıraksamayı yok etmek için başka bir yol daha vardır.

Dispersiyon terimindeki paydaya küçük bir sabit eklenerek bu yapılır ve bu potansiyel Barker-Pompe potansiyeli olarak adlandırılır (Barker ve Pompe, 1968).

$$V(R) = \epsilon \left\{ \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{R}{R_m} \right) \right] \sum_{i=0}^n A_i \left( \frac{R}{R_m} - 1 \right)^i - \left[ \frac{C_6}{R^6 + \delta} + \frac{C_8}{R^8 + \delta} + \frac{C_{10}}{R^{10} + \delta} \right] \right\} \quad (2.22)$$

Buradaki  $\delta$  parametresi  $R \rightarrow 0$ ' da oluşan ıraksamayı yok etmek için kullanılır.

Exponansiyel itici terim R ye bağı bir polinom ile çarpılır. Bu yavaşça değişimi sağlar ve daha iyi bir itici kısım (2.22) elde edilir.

(2.22) potansiyeli çoklu parametrelili bir denklem olduğu için yüksek hızlı bilgisayarların kullanılması gerekir. Bu potansiyel farklı asal gazların farklı toplu durumlarındaki özellikleri için uygulanır (Barker vd., 1974).

## 2.8 Morse Potansiyeli

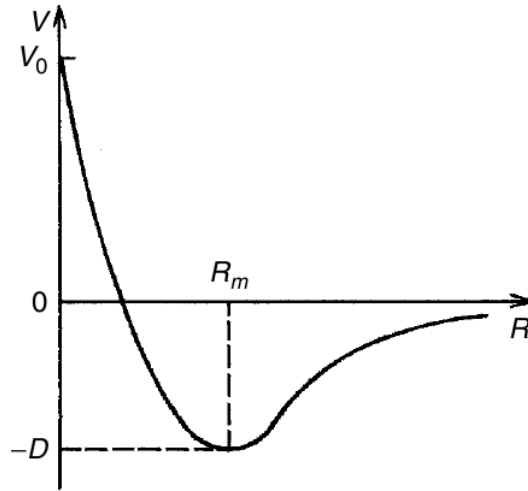
Bu potansiyel 1929 yılında Morse tarafından önerilmiştir (Morse, 1929). İki-atomlu moleküllerin titreşim enerji seviyelerini göstermek amacıyla kullanılmıştır. Deneysel olarak gözlenebilen enerji seviyelerinin sırasını bulmak mümkün olmadığı için Morse kuvvet serisi kullanmamıştır. Bu enerji seviyeleri aşağıdaki gibidir:

$$E_v = -D + Zw_0 \left[ (v + 1/2) - a(v + 1/2)^2 \right] \quad (2.23)$$

Burada çekirdek titreşimlerinin enerjisi, D elektronik enerjisine eklenmiştir,  $w_0$  titreşim frekansdır, v titreşim seviyelerini göstermektedir ve a da bir sabittir.

Morse potansiyeli iki exponansiyel terime sahiptir.

$$V(R) = D \left\{ \exp[-2\alpha(R - R_m)] - 2 \exp[-\alpha(R - R_m)] \right\} \quad (2.24)$$



Şekil 2.5 Morse potansiyeli (Kaplan, 2006).

Burada D potansiyel kuyusunun derinliğidir.  $R_m$  minimum konumu ifade eder. Bu potansiyel (Şekil 2.5)' de gösterilmiştir.  $R=0$  da, (2.24) potansiyeli sonlu bir değere sahiptir

ve  $V(0) = D \exp(\alpha R_m) [\exp(\alpha R_m) - 2]$  halini alır.

(2.24) denklemini çekirdek hareketi için Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüdür.

$$E_v = -D + Zw_0 \left[ (v+1/2) - \frac{Zw_0}{4D} (v+1/2)^2 \right] \quad (2.25)$$

Burada enerji seviyelerinin  $v'$  ye bağlılığı doğru bir şekilde tahmin edilmiştir. (2.24) potansiyeli  $\alpha, D, R_m$  gibi üç parametreye sahiptir. Morse, çok sayıda farklı moleküllerin spektroskopik verilerine dayanarak potansiyel parametrelerini bulmuştur.

Morse potansiyeli, uzak mesafelerde çok iyi bir davranış sergilemez çünkü bu kısımda ters kuvvet bağımlılığı exponansiyel terimden daha iyi çalışır.  $R=0'$  da Morse potansiyelinin sonlu bir değeri vardır, ayrıca bu sonlu değer olması da yanlış bir davranıştır. Tüm bunlara rağmen Morse potansiyeli titreşim seviyelerini çok iyi bir şekilde açıklar. Burada önemli olan minimuma yakın aralıktaki davranıştır.

Morse potansiyeli sadece moleküler spektroskopide kullanılmaz. Aynı zamanda gazların kinetik özelliklerinde, özellikle de çeşitli kristal özelliklerini bulmada kullanılır. Kristal özellikleri gerçek potansiyelin belli mesafelerinde çok hassasiyet gösterir, bu aralıkta da Morse potansiyeli buna tam uyum sağlar.

## 2.9 Perdelenmiş Coulomb Potansiyeli

Bu bölümde kısa atom-atom mesafelerinde uygulanabilir bazı model potansiyeller bulunmaktadır. Saçılma süreçlerinde bu mesafeler önemlidir. Yüksek enerji atom-molekül çarpışma fiziği çok kısa mesafelerde ( $A^o$  ' dan daha küçük) etkileşme potansiyelinin itici kısmı ile tanımlanmaktadır. Bu durumda çekirdeğin doğrudan coulomb itmesi, elektronik kabuğun perdelenmesi sonucu oluşan düzeltme ile baskın katkı yapar. Perdelenmiş coulomb potansiyelinin genel hali şöyledir:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} f(R) \quad (2.26)$$

burada  $Z_1 e$  ve  $Z_2 e$  etkileşen çekirdeklerin yükleridir ve  $f(R)$  perdeleme fonksiyonudur ve  $f(0) = 1$  ve  $f(\infty) = 0$  sınır şartlarını sağlar.

En basit perdelenmiş coulomb potansiyeli Bohr (1948) tarafından öne sürülmüştür. Bohr perdeleme fonksiyonu aşağıdaki şekle sahiptir.



$$f(R) = e^{-R/a} \quad (2.27)$$

denklemden perdeleme yarıçapı  $a$ , Bohr yarıçapı  $a_0$  cinsinden şöyle ifade edilir.

$$a = \frac{a_0}{\left( Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.28)$$

Bohr potansiyeli, mesafeler çok hızlı arttıkça azalır ve yaklaşık  $10 \text{ \AA}^0$  gibi bir mesafede güvenilir olmaz. Bu gerçek onu ancak yüksek enerji çarpışmalarında ( $E \geq 100 \text{ keV}$ ) kullanılmasını ile sınırlandırır.

Brinkman (1954) perdeleme fonksiyonunu şöyle önermiştir.

$$f(R) = \frac{a_1^2 e^{-R/a_2} - a_2^2 e^{-R/a_1}}{a_1^2 - a_2^2} \quad (2.29)$$

Burada  $a_1$  ve  $a_2$  sırasıyla birinci ve ikinci atomların perdeleme yarıçapıdır, aynı atomlar için limit  $a_1 \rightarrow a_2 = a$ ,

$$f(R) = (1 - R/2a) e^{-R/a} \quad (2.30)$$

Eğer  $R \ll a$  ise denklem (2.30) Bohr fonksiyonuna dönüşür. Brinkman potansiyeli Bohr potansiyelinden çok daha hızlı düşer ve  $R > 2a$  'da bile çekici olur. Ancak bu mesafelerde perdelenmiş coulomb gerçek fiziksel olayı tarif edemez ve değiş-tokuş ve diğer atomlar arası etkileşme tipleri de hesaba katılmalıdır.

## 2.10 Born-Mayer Potansiyeli

Bu iki parametrelili potansiyel iyonların itici kapalı kabuklarını tanımlamak için iyonik kristallerin özelliklerini çalışırken Born ve Mayer (1932) tarafından kullanılmıştır. Exponansiyel terim içerir;

$$V(R) = A \exp[-BR] \quad (2.31)$$

Küçük mesafelerde ( $R=0$ 'da (2.31) potansiyeli sonlu olacağından çok da küçük olamaz) Born-Mayer potansiyeli itmeyi doğru tanımlar (aslında kapalı elektron kabuk sistemler için doğrudur). Basitliğinden dolayı, bu potansiyel elastik sabitleri gibi kristal özelliklerini bulmada kullanılır.

Born-Mayer potansiyelinin değiştirilmiş şekli Hungtington (1958) tarafından önerilmiştir ve kristal yapı çalışmalarında sıkla kullanılmaktadır. Bu potansiyel örgü içerisindeki en yakın komşu uzaklığı olan denge mesafesini içerir.

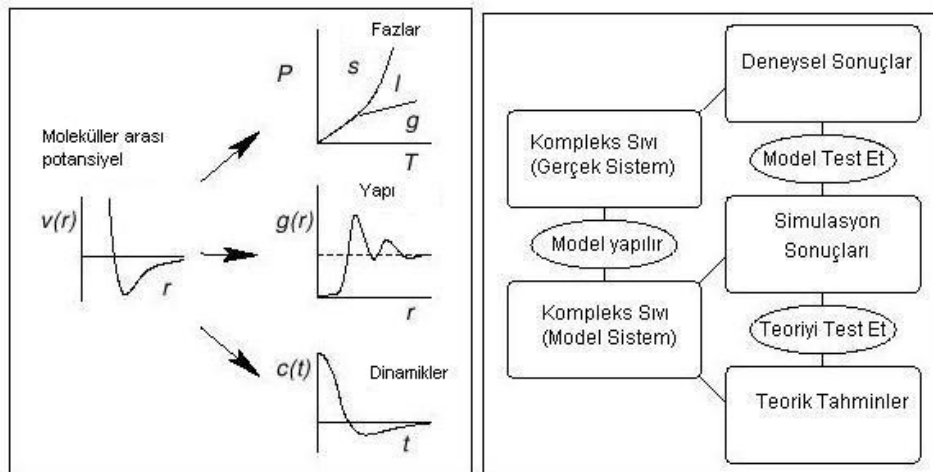
$$V(R) = A' \exp[-\beta(R - R_0)/R_0] \quad (2.32)$$

### 3 SİMÜLASYON (BİLGİSAYAR BENZETİMİ)

#### 3.1 Simülasyon Nedir?

Moleküllerin yapılarını ve mikroskobik etkileşmelerini anlamak için molekül toplulukları göz önüne alınarak bilgisayar simülasyonları yapılır. Bilgisayar simülasyonu deneylere tamamlayıcı olarak veya başka yöntemlerle bulunamayacak özellikleri ortaya çıkarmada kullanılır. Simülasyon tekniği iki ana gruba ayrılır: Moleküler Dinamik (MD) ve Monte Carlo (MC). Bunlara ek olarak iki özelliği de barındıran karma teknikler de vardır. Biz konumuz itibari ile MD üzerine yoğunlaşacağız. MD' nin MC üzerine en belirgin avantajı sistemin dinamik özelliklerini bulmakta yardımcı olmasıdır: Transport sabitleri, zamana bağımlı tepkilerin pertürbasyonları ve spektrumlar.

Bilgisayar simülasyonları mikroskobik uzunluk ve zaman skalası ile makroskobik laboratuvar dünyası arasında köprü görevi görür. Moleküller arası etkileşmelere de tahminde bulunarak bazı özelliklerin tahminini yapabiliriz. Bilgisayarın sınırları içerisinde tahminler tam olarak yapılabilir. Aynı zamanda ölçümlerinin detaylarındaki saklı olan özellikler ortaya çıkarılabilir. Örnek olarak, difüzyon sabiti ve hız oto-korelasyon fonksiyonu arasındaki ilişkiyi (difüzyon sabitinin deneysel ölçümü kolaydır ancak hız oto-korelasyon fonksiyonu ise daha zordur) gösterebiliriz. Simülasyon başka bir anlamda da teori ile deney arasında köprü görevini görür. Aynı modeli kullanarak simülasyon, teoriyi test etmek amacı ile de kullanılabilir. Böylece model deneysel sonuçlarla test edilir. Aynı zamanda simülasyon laboratuvar ortamında yapılması zor veya imkansız deneyler için de kullanılır.



Şekil 3.1 Simülasyon bir köprü görevi görür. a) Mikroskobik ve makroskobik. b) Teori ve deney.

Bazı özel materyaller üzerine yapılan deneylerle ilgili doğrudan karşılaştırma yapmak

isteyebiliriz. Bundan dolayı moleküler etkileşme ile ilgili çok iyi bir modele ihtiyacımız vardır. Ab Initio moleküler dinamik adı verilen yöntem ile fiziksel özelliklere verileri uydurmak ve tahmin yapma zamanını azaltmak mümkündür. Diğer taraftan iyi ve kötü teoriler arasındaki farkı anlamak isteyebiliriz. Böyle durumlarda bu yöntem kullanılırken gerçekçi bir moleküler modele ihtiyacımız kalmaz. Çünkü temel fiziksel özellikler çözümü bulmada yeterlidir.

### 3.1.1 Klasik Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik yöntemin iki genel formu vardır (Haile, 1997). Biri dengedeki sistemler için, diğeri ise dengeden uzaktaki sistemler içindir. Adler ve Wainwright, (1959) tarafından 1950' lerin sonunda oluşturulan denge moleküler dinamik, V hacminde, N molekül sayısına sahip, izole olmuş sistemlere uygulanır. Sistem yalıtıldığı için toplam E enerjisi sabittir (E enerjisi moleküler kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamıdır). Bundan dolayı N, V, E değişkenleri termodinamik durumu gösterir.

NVE moleküler dinamiğinde  $r^N$  moleküler konumlar Newton hareket denklemini çözerek elde edilir.

$$\vec{F}_i(t) = m\vec{r}_i''(t) = -\frac{\partial U(\underline{r}^N)}{\partial r_i} \quad (3.1)$$

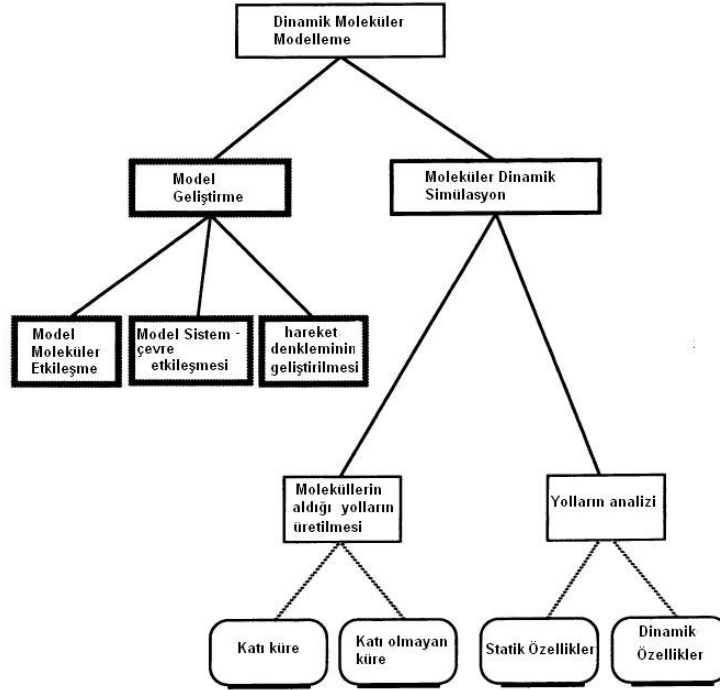
Burada  $F_i$ , i. molekül üzerine diğeri N-1 adet molekül tarafından uygulanan kuvvettir, m moleküler kütedir. (3.1) denklemini moleküller arası potansiyel enerjiyi kuvvetle ilişkilendirir. (3.1) denkleminin integrali alınarak atomik momentum, ikinci kez integral alınarak da atomik konumlar bulunur. Arka arkaya binlerce kez integre edilerek atomik konumlardan giderek  $\langle A \rangle$  zaman ortalamasının makroskobik özellikleri bulunabilir.

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\tau) d\tau \quad (3.2)$$

Denge durumunda iken bu ortalama başlangıç  $t_0$  zamanına bağlı kalmaz. Konumlar ve momentum elde edildiğinde (3.2) zaman ortalaması statik özellikleri (termodinamik) ve dinamik özellikleri (transport sabitleri) ifade eder.

Şekil 3.2' de dinamik modelleme problemi iki kısma ayrılmıştır. Birincisi probleme uygun bir model geliştirmek, ikincisi ise bu modele uygun moleküler dinamik yapmak olarak ayrılabilir. Biz konumuz itibarı ile model geliştirmeyeceğiz bunun yerine ikinci kısım olan

moleküler dinamik ile uğraşacağız. Simülasyon problemi iki kısma ayrılır: Moleküler konumları oluşturmak için hareket denklemini çözmek ve ilgilendiğimiz özellikler için konumlardan yola çıkarak analiz yapmaktır.



Şekil 3.2 Dinamik moleküler modellenmesindeki hiyerarşik adımlar (Haile, 1997).

Moleküler dinamik simülasyon bilgisayarların hızları ve saklama kapasiteleri ile sınırlıdır. Simülasyonlar genelde 100-1000 parçacıklı sistemler için yapılır ancak  $10^6$  parçacığa kadar da çıkabilir. Böyle bir sınırlamadan dolayı simülasyonlar görece olarak kısa erimli kuvvetlerin etkileştiği parçacık sistemlerine uygulanır. Moleküller arası kuvvetler küçük olmalıdır, moleküller tüm sistem boyutunun yarısından daha kısa mesafelerde ayrılırlar. Ayrıca hız sınırlamasından dolayı simülasyonlar görece olarak çok kısa zamanlar için yapılabilir (100-1000 ps).

Denge moleküler dinamiğine ek olarak, dengede olmayan moleküler dinamik yöntemi de geliştirilmiştir. Bu yöntem ilk defa 1970'lerin başında ortaya çıkmıştır (Lees ve Edwards 1972; Gosling vd., 1973; Ashurst ve Hoover, 1973). Bu yöntemde bir dış kuvvet dengede olmayan bir durum oluşturmak üzere sisteme uygulanır ve sistemin kuvvete tepkisi simülasyondan belirlenir. Dengede olmayan moleküler dinamik yöntem kesme viskozitesi, Bulk viskozitesi, termal iletkenlik ve difüzyon sabitlerini bulmak amacıyla kullanılır.

Moleküler dinamik ile ilgili kitaplarda, Vesely tarafından basit sıvılara uygulanması ve dengede olmayan simülasyonlar bulunmaktadır. Plazmalar, galaksinin oluşumu ve elektron

hareketi simülasyonları Hockney ve Eastwood' un (1981) kitabında ele alınır.

### 3.1.2 Monte Carlo Yöntemleri

#### 3.1.2.1 Giriş

Monte Carlo yöntemi; von Neumann, Ulam ve Metropolis tarafından 2.dünya savaşı sonunda nötronların difüzyonunu çalışmak amacıyla geliştirilmiştir (Allen ve Tildesley, 1991). Monte Carlo (MC) ismi 1947 yılında Metropolis tarafından hesaplamalarında rasgele sayıların kullanılmasından dolayı seçilmiştir ve Los Alamos' ta yayımladığı bir makale üzerine ortaya çıkmıştır (Metropolis ve Ulam, 1949).

İstatistikçiler deneylerin örneklenmesi modelini bu tarihten çok daha önce kullanmaya başlamışlardı. İngiliz istatistikçi W.S.Gossett ('öğrenci') bir örnekleme deneyi yardımıyla 't' dağılımında ilişki (korelasyon) sabiti bulmuştur ve Lord Kelvin' in asistanı şekilli kenarlara sahip parçacıkların elastik çarpışmasını çalışmak için 5000 rasgele yörünge oluşturmuştur. Von Neumann ve Ulam (1945)' in buna orijinal katkısı daha sonradan rastlantısal örnekleme deneyi olarak adlandırılacak olan belirlenebilen matematiksel problemlerin olasılıklı bir yaklaşımla bulunabileceğini fark etmişlerdir.

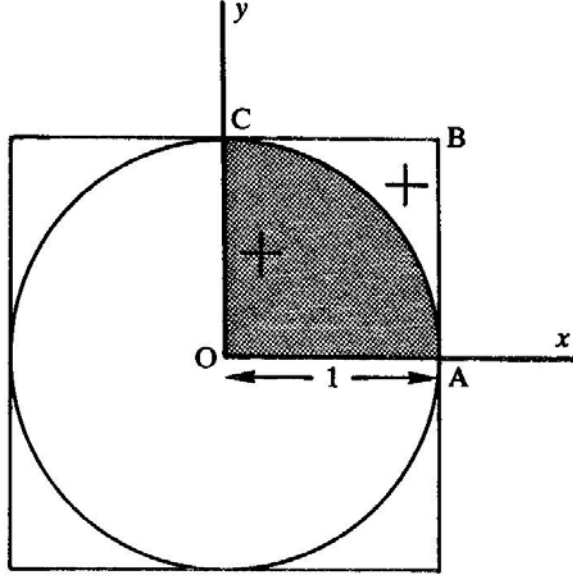
Örnekleme deneyleri önce rasgele sayı üretimi ile başlar ve aritmetik ve lojik işlemler ile devam eder. Böyle görevleri ancak bilgisayarlar yapabilir ve bunların hızlarının artması bu yöntemin önemini güçlendirir. MANIAC bilgisayarının 1952 yılında Los Alamos' a gelmesi Metropolis' in çok parçacık problemini ele almasına ve Metropolis Monte Carlo yönteminin gelişmesine sebep olmuştur.

Buffon, 18.yy Fransız natüralisti, geometrik olasılıkla ilgili çok güzel bir teorem keşfetti.  $l$  uzunluğunda iğne eşit  $d$  aralıklı ( $d > l$ ) birbirine paralel çizgiler üzerine rasgele bir şekilde atılırsa, iğnenin bir çizgiyi kesme olasılığı  $\frac{2l}{\pi d}$  olur. 1901'de İtalyan matematikçi Lazzerini 3407 kez bir iğneyi döndürüp bırakarak bir simülasyon yapmıştır.  $\pi$  sayısını 3.1415929 bulmuştur. Bu yöntem zamanla, en güçlü ve çok kullanılan bir yöntem olarak karmaşık problemlerin çözümünde kullanılmıştır.

Metropolis MC yöntemi, seçilen istatistik topluluktan alınan örnek faz uzayında bir yol oluşturur. Böyle bir yöntemi tasarlamak ve sıvı içerisindeki moleküller için çalışabilir hale getirmek bazı zorluklar içerir.

### 3.1.2.2 Monte Carlo İntegrasyonu (Vurma ve Kaçırma)

Monte Carlo tekniğini,  $\pi$  sayısını integral olarak bulma yöntemini örnek vererek gösterelim. Birim yarıçaplı bir dairenin alanını bularak bu yapılabilir. Dairenin şekli, merkezi orijinde ve bir kare içine yerleştirilerek Şekil 3.3’ de verilmiştir.



Şekil 3.3 Dairenin alanını bulmak için yapılan vurma ve kaçırma integralinin geometrisi (Allen ve Tildesley, 1991).

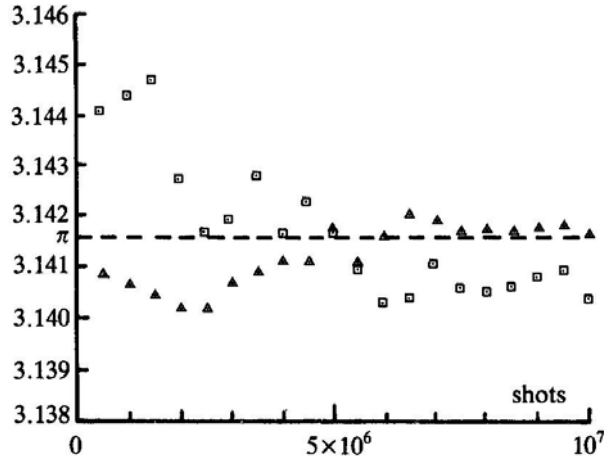
OABC karesine deneme atışları yapılmıştır. Her denemede 0 ile 1 arasında değişen bağımsız iki rasgele sayı bulunmuştur. Bu sayılar bir noktanın koordinatları olarak kullanılmıştır (örneğin şekilde + ile gösterilenler). Rasgele nokta ile orijin arasındaki mesafe hesaplanır. Mesafe 1 veya 1'den küçük ise atış taralı alan içindedir ve atış kabul edilir. Eğer  $\tau_{atis}$  atış toplamından  $\tau_{isabet}$  kadarı isabetli olursa, o halde;

$$\pi \approx 4 \times \frac{\text{CA altındaki alan}}{\text{OABC kare alanı}} = \frac{4\tau_{isabet}}{\tau_{atis}} \quad (3.3)$$

Bu yöntemin anahtar kısmı düzgün dağılımdan  $2\tau_{atis}$  rasgele sayısının üretilmesidir. Rasgele sayı üreticileri basit programlardır.

Bu alanın büyüklük tahmini, deneme sayılarına bağlıdır. Tahmindeki hata  $O(\tau_{atis}^{-1/2})$  kadardır. Atış ve kaçırma deneyinin sonucu Şekil 3.4’ de gösterilmiştir. Bir dairenin gerçek alanı tabii ki  $\pi$  dir ve  $10^7$  atış sonucunda MC tahmini 3.14173 şeklinde yani ancak 4 basamağa kadar doğrudur. 1 basamağın daha doğru hesaplanabilmesi için atış sayısının 10 kat daha fazla yapılması gereklidir. Buffon’ un iğne simülasyonu gibi benzer vurma-kaçırma deneyini

tasarlamak da mümkündür. Şekil 3.4’ de  $\pi$  sayısının elde edilmesi bu yöntemle de bulunmuştur.  $10^7$  atış sonucunda, sonuç 3.140472 (3 basamağa kadar doğru) olarak bulunmuştur. Lazzerini’ nin yaptığı deneyde kendisi biraz şanslıdır.



Şekil 3.4  $\pi$  sayısının MC atış sayısına göre fonksiyonu gösterilmektedir. Üçgenler daire alanı, kareler ise Buffon iğne deneyidir (Allen ve Tildesley, 1991).

MC yöntemleri; finansal, nükleer ve moleküler hesaplamalarda çokça kullanılmaktadır.

### 3.1.2.3 Moleküler Monte Carlo

Monte Carlo moleküler modelleme yöntemi, MC yönteminin molekül problemlerine bir uygulamasıdır. Tabii ki bu yöntem MD yöntemi ile de modellenebilir. Aradaki fark MD yerine istatistik mekanik ile probleme yaklaşımdan kaynaklanır. Sistemin dinamiğini tekrar oluşturmak yerine sistemin durumlarına Boltzman olasılığına uygun olarak çözüm bulunur.

Moleküler hesaplamalarda çokça kullanılan 5 yöntem vardır:

1. Klasik Monte Carlo: Örnekler olasılık dağılımından çıkarılır (Klasik Boltzman Dağılımı). Bunun sonucunda termodinamik özellikler, minimum enerji yapıları, orantı sabitleri bulunur.
2. Kuantum Monte Carlo: Rasgele yürüyüşler, kuantum mekaniksel enerjileri ve dalga fonksiyonlarını hesaplamada kullanılır. Genelde elektronik yapı problemi Schrödinger denklemi kullanılarak çözülür.
3. Yol-İntegral Kuantum Monte Carlo: Kuantum istatistik mekaniksel integraller, termodinamik özellikleri elde etmek için kullanılır. Bunun için Feynman yol integralleri kullanılır.
4. Hacimsel Monte Carlo: Rasgele ve sanki rasgele sayı oluşturucular, moleküler hacimler ve örnek moleküller faz uzay yüzeylerini oluşturmak için kullanılır.



5. Simülasyon Monte Carlo: Rastlantısal algoritmalar, sanki-klasik yol simülasyonları için başlangıç koşulları oluşturulur. Kinetik Monte Carlo SMC yönteminin bir örneğidir.

Yukarıda anlatılanların birçok varyasyonu literatürde yer almaktadır. Örneğin MD, hızlı termalizasyon oluşturmak için rastlantısal araçlarla ilişkilendirilir.

### 3.2 Simülasyon Programı

Simülasyonumuzu yaparken kullandığımız program internet üzerinden de rahatça erişilebilecek MOLDY (Refson, 2000) adlı açık kaynak kodlu C ile yazılmış bir programdır. Bu program kullanılırken dikkat edilmesi gereken bazı hususlar ve özellikler aşağıda özetle verilmektedir.

#### 3.2.1 Hareket Denklemi

$i$  molekülünün  $\alpha$  atomuna ve  $j$  molekülünün  $\beta$  atomuna uyguladığı kuvvet  $f_{i\alpha\beta}$  dir. O halde  $i$  molekülü üzerine etki eden toplam kuvvet:

$$F_i = \sum_j \sum_{\beta} \sum_{\alpha} f_{i\alpha\beta} \quad (3.4)$$

ve tork:

$$N_i = \sum_{\alpha} (r_{i\alpha} - R_i) \times f_{i\alpha} \quad (3.5)$$

olur.  $R_i = 1/M_i \sum_{\alpha} m_{i\alpha} r_{i\alpha}$   $i$  molekülünün kütle merkezini göstermektedir. Bu hareket Newton'un Euler denklemi tarafından ifade edilir.

$$M_i \ddot{R}_i = F_i \quad (3.6)$$

$$I_i \cdot \dot{\omega}_i - \omega_i \times I_i \cdot \omega_i = N_i \quad (3.7)$$

Burada  $\omega$  molekülün açısal hızı,  $I_i = \sum_{\alpha} m_{i\alpha} (p_{i\alpha}^2 I - p_{i\alpha} p_{i\alpha})$  eylemsizlik tensörü ve  $P_{i\alpha} = r_{i\alpha} - R_i$  moleküler kütle merkezine göreli olarak atomik kısım koordinatıdır.

Moleküllerin yönelimleri quaternionlarla gösterilir. İki sebepten dolayı Euler açıları üzerinden tercih edilmişlerdir. İlk olarak tekillikten bağımsız hareket denklemlerine neden oldukları için (simülasyon hesaplarını daha kararlı hale getirir) seçilmiştir. İkinci olarak moleküler simetri

işlemleri ve dönme bileşenleri basit quaternion hesapları ile ifade edilebilmesinden dolayı seçilmişlerdir.

Bir quaternion sıralı sayı dördlüsüdür. Quaternionların kullanımı ile ilgili detaylı bilgi programın el kitapçığında (Refson, 2000) bulunmaktadır.

### 3.2.2 İntegrasyon Algoritmaları

(3.6) ve (3.7) dinamik denklemleri Beeman algoritmasının (Beeman, 1976) bir türevi tarafından integre edilmiştir. Atomik sistemler için hata oranı genelde kullanılan Verlet algoritması ile (Verlet, 1967) aynı orandadır.

İntegrasyon algoritmalarının hata oranları araştırılmıştır ve Verlet benzeri algoritmaların en doğrusunun Beeman algoritması olduğu gösterilmiştir. Beeman algoritması koordinatlarda  $O(\delta^4)$  ve hızlarda  $O(\delta^3)$  hata payına sahiptir. Ancak Verlet algoritması hızlar için  $O(\delta)$  kadar hata payına sahiptir. Bu; kinetik enerji, basınç ve diğer dinamik özelliklerin belirlenmesinde yeterince doğru değildir. Daha da önemlisi çok atomlu moleküllerde ve sabit basınç, sabit sıcaklık yöntemlerinde (dinamik denklemlerin içine hızların dahil olduğu durumlar) çok kötü sonuçlar verir.

### 3.2.3 Potansiyel ve Kısa-Erim Kuvvet Hesabı

Sistemin dinamiklerini belirleyen kuvvetler  $\phi_{\alpha\beta}(r_{i\alpha\beta})$  ile gösterilen potansiyel fonksiyonundan türetilir.  $i$  ve  $j$  indisleri sistemdeki moleküller,  $\alpha$  ve  $\beta$  indisleri ise bu moleküllerin kısımlarını göstermektedir. Sistemin toplam potansiyel enerjisi

$$U = \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \phi_{\alpha\beta}(r_{i\alpha\beta}) \quad (3.8)$$

Burada  $f_{i\alpha\beta} = -\nabla \phi_{\alpha\beta}(r_{i\alpha\beta})$ ,  $j$  molekülünün  $\beta$  kısmına  $i$  molekülünün  $\alpha$  kısmından etkileyen kuvveti göstermektedir.

Herhangi bir molekül üzerine etki eden kuvvet ve tork (3.4) ve (3.5) denklemleri ile hesaplanır.  $f_{i\alpha\beta}$  ve bundan dolayı  $F_{ij}$  kısa-erimli kuvvetlerdir ( $r^{-3}$ , ten daha hızlı sönümlendikleri için) ve kesme yarıçapı  $r_c$  (cutoff) tanımlanabilir. Kısımlar arasındaki etkileşme ( $r_{ij}$ ),  $r_c$  'den büyük ise ihmal edilebilir ve etkileşmeye dahil edilmez. Çok atomlu molekül sistemlerinde moleküller arası mesafe ( $R_{ij}$ ), ye göre bir kesme değeri genelde uygulanır.

### 3.2.4 Ewald Toplamı

Uzun-mesafe coulomb etkileşmeleri 3 boyutlu Ewald Toplamı tekniği ile çözülür. Yüklerden oluşan sistemin elektrostatik potansiyeli kısa ve uzun mesafe katkıların toplamı olarak ifade edilir. Her bir terim ilki gerçek uzayda ikincisi ters uzayda olmak üzere seri olarak yazılır. U coulomb enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\begin{aligned}
 U = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{n}} + \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |r_{ij} + \vec{n}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} \\
 & \text{Gerçek-uzay terimi} \\
 & + \frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_{k>0} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left\{ \left| \sum_{i=1}^N q_i \cos(k \cdot \vec{r}_i) \right|^2 + \left| \sum_{i=1}^N q_i \sin(k \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \right\} \\
 & \text{Ters-uzay terimi} \\
 & - \frac{\alpha}{3} \sum_{i=1}^N q_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^M \sum_{\kappa=1}^{N_m} \sum_{\lambda=1}^{N_m} q_{n\kappa} q_{n\lambda} \frac{\text{erf}(\alpha |r_{\kappa\lambda}|)}{|\vec{r}_{\kappa\lambda}|} \\
 & \text{Noktasal özenerji} \qquad \text{Moleküllerarası özenerji} \\
 & - \frac{1}{8\epsilon_0 V \alpha^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i \right|^2 + \left[ \frac{1}{6\epsilon_0 V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2 \right] \\
 & \text{yükli sistem terimi} \qquad \text{Yüzey dipol terimi}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Yukarıdaki denklemdeki sembollerin anlamları şöyledir.

$\vec{n}$  MD hücre yansılarının periyodik dizilerinin örgü vektörü

$\vec{k}$  MD hücre yansılarının periyodik dizilerinin ters örgü vektörü

$k$   $k$ 'nin modülü

$i, j$  tüm yükli kısımların mutlak indisi

$n$  molekül indisi

$\kappa, \lambda$  tek bir moleküldeki kısım indisleri

$N$  yükli kısımların toplam sayısı

$M$  moleküllerin toplam sayısı

$N_m$   $m$  molekülü üzerindeki kısım sayısı

$\vec{r}_i$  moleküler kütle merkezi  $(r_i - R_i)$  ne göre  $i$ . kısmın koordinatı

$q_i$  mutlak kısım  $i$  üzerindeki yük

$q_{mK}$   $m$  molekülünün  $K$  kısmının üzerindeki yük

$r_i$   $i$ . kısmın kartezyen koordinatı

$r_{ij}$   $r_j - r_i$

$\alpha$  gerçek ters uzay paritasyon parametresi

$\pi_m$  anlık stres tensörü

$\delta_m$  kronoker delta sembolü

$l, m$   $xyz$  tensör indisleri

$V$  MD hücre hacmi

$i$  yükünün üzerindeki kuvvet şöyle verilir.

(3.10)

Moleküler kuvvetler ( $F$ ) ve torklar ( $N$ ) (3.4) ve (3.5) denklemlerini kullanarak  $f_i$  kısım kuvvetlerinden hesaplanır.

Enerji için yazılmış (3.9) denkleminin molekül-içi öz enerji için bir düzeltme içerir. Bu terim aynı molekülde yükler arasındaki etkileşim için düzeltme görevini yapar.

Şunu da hatırlatmak gerekir ki; elektrostatik kısım için olduğu gibi kısa mesafeli potansiyeller için de  $r_c$  değeri kesme olarak kullanılır. Seçilen değer potansiyelin elektrostatik olmayan kısmının doğasını hesaba katmaz. Bundan dolayıdır ki MOLLY kullanıcısı  $r_c$  değerinin doğru seçilmesinden sorumludur.

### 3.2.5 İlk Sıcaklık Değerini Hazırlama ve Kontrol

Eşbölüşüm teoreminden, bir sistemdeki her serbestlik derecesi ( $f$ ) aynı kinetik enerjiye

sahiptir ve  $\langle K \rangle_f = \frac{1}{2} k_B T$  olarak verilir. Sistemin etkin sıcaklığı, kinetik enerjisinin topluluk ortalaması olarak verilir.

$$T = \langle \tau \rangle = \frac{2}{gk_B} \left\langle \sum_{f=1}^g K_f \right\rangle = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + \vec{\omega}_i \cdot I \cdot \vec{\omega}_i \right\rangle \quad (3.11)$$

Burada  $K_f$ , f serbestlik dereceli anlık kinetik enerjidir, g serbestlik derecesinin sayısıdır, N molekül sayısıdır,  $\tau$  anlık sıcaklıktır.

Simülasyon yapılırken genellikle kinetik enerji yerine sıcaklığın bir parametre olarak kullanıcı tarafından sağlanması istenmektedir. Bu olay, termal dengede ortalama kinetik enerjiyi sabitlemek için bazı mekanizmalar gerektirir. Başlangıç kinetik enerjisi, istenilen sıcaklıkta Maxwell-Boltzman dağılımına bakarak, rasgele hızlar seçilerek yaklaşık olarak tahmin edilebilir ve MOLDY de her yeni programın başlatılmasında bunu yapar. Fakat başlangıç dizilimi dengeden genellikle uzak olduğu için, çok fazla potansiyel enerjiye ihtiyaç duyacaktır. Program çalışırken bu potansiyel enerji kinetik enerjiye dönüşecektir ve istenilen değerin üzerinde bir sıcaklık artışı olacaktır. Program çalışırken fazla kinetik enerjiden kurtulmak için bazı mekanizmalara ihtiyaç vardır. MOLDY sıcaklığın kontrolü için çeşitli mekanizmalar önerir. “Hız ayarlaması” ortak yöntemini denge esnasında kullanmak uygundur fakat anlamlı parçacık yollarını vermez. Nosé-Hoover yöntemi, bir sanal dinamik değişken kullanarak, sistemi ısı banyosuna temas ettirir ve Gaussian termostatı, kinetik enerjinin korunmuş bir büyüklük olduğu varyantlarda Newton-Euler denklemi yerine geçer.

### 3.2.5.1 Tekrar Ayarlama (Rescaling)

Periyodik aralıklarda, lineer ve açısal hızlar bir sabit ile çarpılır.

$$s = \sqrt{\frac{gk_B T}{2K}} \quad (3.12)$$

T istenilen sıcaklıktır. Sistem, denge durumuna yaklaşırken anlık sıcaklık değerini arka arkaya gerçek değere ayarlayarak, kinetik enerji istenilen değere çekilir. Ayarlama her adımda tekrarlanır.

Ayarlama yapılarak çalıştırılan bir MD programı geçerli bir istatistik topluluk oluşturamaz ve herhangi bir termodinamik ortalamayı hesaplamadan önce kapatılmalıdır.

MOLDY (scale-options kontrol parametresi ile) iki hassas düzeltmeyi barındırır. Lineer ve açısal hızlar birbirinden bağımsız olarak ayarlanabilir (hem tüm sistem için hem de ayrı ayrı her bir tür için). Bu şekilde denge durumuna yakınsamak için bu serbestlik derecelerine bağımlı kalınmaz. Birçok sistemde bu serbestlik dereceleri zayıf olarak temas halindedirler ve aralarındaki enerji alışverişi yavaştır. Bu durumlarda ayrı ayrı ayarlamalar dengeye ulaşmayı

hızlandırabilir.

Diğer düzeltmeler sıcaklığı doğru olarak ayarlamaktır. Dengedeki sistemin kinetik enerjisi ortalama-kare genlik ile dalgalanır  $\langle \delta K^2 \rangle = \frac{1}{2} g (k_B T)^2$ . Bu formül mikrokanonik topluluktan çok, kanonik topluluğa uygulanır ancak burada bahsedilen konuya da uygundur. Bu da anlık “sıcaklık” ortalama-kare karekök dalgalanmasına karşılık gelir  $\sqrt{\langle \delta T^2 \rangle} = \sqrt{2/gT}$ . (3.12) denklemini uygulamadaki zorluk paydadaki anlık kinetik enerji  $K$  dır. Kesin olarak ayarlama için (3.11) denklemindeki  $\langle K \rangle$  ortalama kinetik enerjisini kullanmalıdır, fakat bu değer program bittikten sonra bilinebilir. (3.12) denklemi, sıcaklığı ancak  $\sqrt{1/g}$  doğrulukdaki kesinlik ile verdiği için deneyle karşılaştırılan durumlar için uygun değildir.

Sıcaklığı daha büyük kesinlik ile ayarlamak için, MOLLY paydada kısmi ortalama kullanılmasına izin verir.

$$s = \sqrt{\frac{gk_B T}{2\langle K \rangle}} \quad (3.13)$$

Burada  $\langle K \rangle$ ,  $K$ 'nin zaman adımları üzerinden “yuvarlama” ortalamasıdır. Bu sayı roll-interval kontrol parametresi ile ayarlanır.

Bu seçenek dikkatli bir şekilde kullanılmalıdır. Ayarlamalar üzerine  $\langle K \rangle$ 'daki değişime, birçok zaman adımının ardından, ortalama olarak büyük etkisi vardır. Eğer sonraki ayarlama,  $\langle K \rangle$  değerinde bu değişim oluşmadan meydana gelirse, zamanı geçmiş ortalama kinetik enerji kullanılmış olur. Bundan dolayı ayarlamalar arasındaki zaman adımı sayısı, rolling average (yuvarlama ortalaması) parametresi değerine eşit veya daha büyük olmalıdır. Diğer hallerde sıcaklık değerinde yüksek titreşimler ve hedeften şaşmalar olabilir.

Son olarak, gerçekten zor durumlarda uygulanmak üzere bazı yöntemler vardır şöyle ki; tek tek ayarlamalar yaparak sıcaklığı kontrol altında tutmak mümkün olmayabilir. Buna dengeden uzaktaki sistemleri örnek olarak gösterebiliriz. Potansiyeller öylesine büyük olur ki, hızlar birden bire çok artabilir veya tek bir molekül çok büyük hızlara ulaşabilir. Böyle durumlarda hızlar Maxwell-Boltzman dağılımından periyodik olarak rasgele bir biçimde tekrar başlatılır. Bu da zor durumlar için bir çeşit sanki MC dengeye getirme şeklindedir.

### 3.2.6 Başlangıç Yapısı

Eğer parçacıkların kuvvetleri ve hızları belli bir değer altındaysa, MD integrasyon

algoritması doğru hareket denklemlerine iyi bir yaklaşım yapacaktır. Öyle bir zaman adımı seçelim ki, dengeye yakın yapıları sağlamalıdır. Eğer yapılar dengeden uzaksa, bazı kuvvetler aşırı büyük olabilir (atomlar birbirlerine çok yakın olduğu için) ve daha da kötüsü integralin çalışmaması korunum kanunlarının çökmesine neden olur ve sistem dengeden iyice uzaklaşır.

Bu zorluğun çözümü için bir yol, sistemi dengeye yakın bir yapı ile (örneğin kristal yapısı) ile başlatmaktır. Katı durumlardaki simülasyonlarda bu yöntem tercih edilir ve MOLLY programı MD hücrelerini dolduracak herhangi bir başlangıç yapısını kabul eder. Sıvı durumda, kristal başlangıç durumu nadiren kabul edilir.

MOLLY programı başlangıç yapısını oluşturmak için yeni bir yöntem geliştirmiştir.

### 3.2.6.1 Skew Start Yöntemi

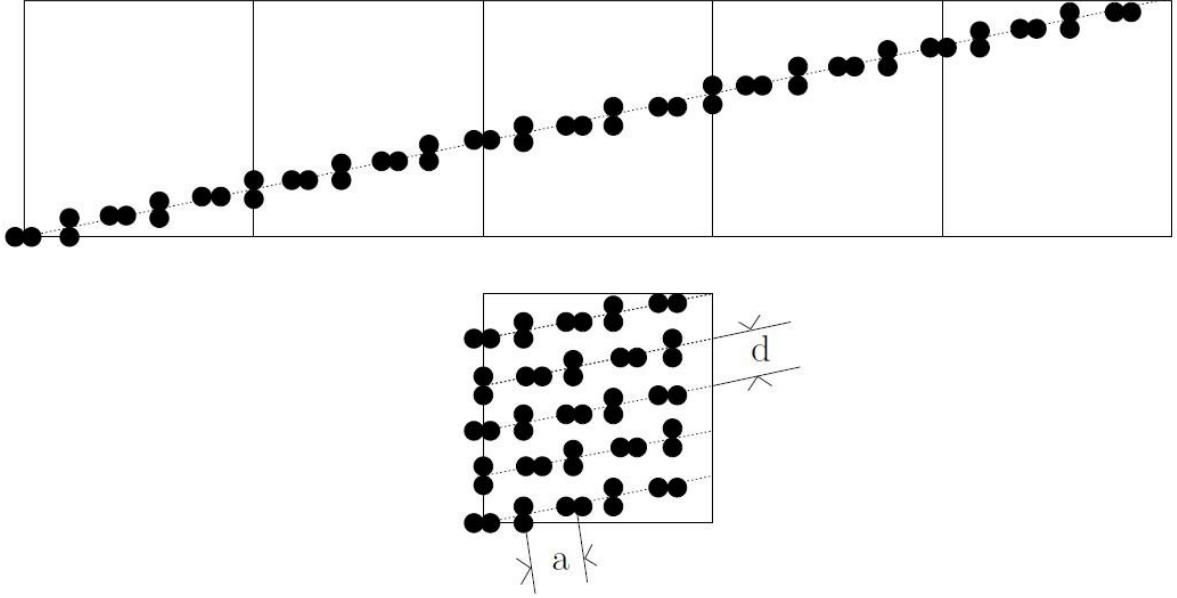
Skew Start yönteminin özü, üç boyutta periyodik olmamasına rağmen, moleküler kütle merkezleri arasındaki farkı en az olacak şekilde mümkün kılan yeterince düzgün bir yapı oluşturmaktır. Şekil 3.5 iki boyutlu bir görünümdür. MD hücresi (L kenarlı) ve onun periyodik yansılarının birinin köşelerinden bir çizgi çizilir ve uygun a aralığında N tane molekül buraya yerleşir. Yansı hücrenin köşesinin (h,k) indisleri öyle seçilmelidir ki moleküller arası boşluk a, çizgi yansılarının boşlukları d ile yakın olmalıdır. Basitleştirmek için k=1 seçilir ve aşağıdaki şartı sağlar.

$$a = \frac{L\sqrt{h^2+1}}{N} \approx \frac{L}{\sqrt{h^2+1}} = d \Rightarrow h \approx \sqrt{N-1} \quad (3.14)$$

Bundan dolayı h' in en iyi değeri  $\sqrt{N-1}$  ' e en yakın tamsayı değeridir.

Formül üç boyuta genişletilebilir ve moleküler ve “çizgi-arası” boşluklar  $a$ ,  $d_y$  ve  $d_z$  aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\begin{aligned} a &= \frac{L}{N} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \\ d_y &= L \frac{\sqrt{k^2 + l^2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ d_z &\approx L \frac{l}{k} \end{aligned} \quad (3.15)$$



Şekil 3.5 “Skew Start” yöntemidir.  $N$  tane molekül  $a$  eşit aralıklarla yerleştirilmiştir,  $k$  tane hücre ilerdeki (burada  $k=5$ ) MD hücre yansımasının köşesi ile birleştiren çizgi üzerindedir. Orijinal hücreye dönüldüğünde min ( $d,a$ ) gerçekten minimum aralığı sağlar (Refson, 2000).

“Eşit boşluk” gereksinimleri yaklaşık olarak aşağıdaki gibi yazılır.

$$\begin{aligned} h &\approx N^{2/3} \\ k &\approx N^{1/3} \\ l &\approx 1 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Bu denklem (3.15)’ de yerine yazıldığında

$$a \approx d_y \approx d_z \approx LN^{-1/3} \quad (3.17)$$

Bu yöntemi kullanarak, rasgele sayıdaki moleküller yaklaşık olarak  $LN^{-1/3}$  minimum kütle merkezi arasındaki mesafe ile bir kübik hücre oluşturulur. Diğer yöntemlerin aksine (örneğin hariç tutulan hacimle rasgele konumlar) yoğunluğun yüksek olmasına bakılmaksızın daima bir yapı ortaya çıkar. Aynı zamanda bu yöntemin uygulanması da çok basittir.

Çok atomlu durumda, moleküllerin başlangıç yönelimlerini de belirlemek gereklidir. Program içerisinde atomlar rasgele yönlendirilmiştir ve bu durum küçük veya yaklaşık küresel atomlar için iyi sonuç vermektedir. Daha da detaylı analiz yaparsak; uzun moleküllerin üst üste binmesine karşı dikkatli olunmalıdır, örneğin çizgi boyunca moleküllerin yönelimleri periyodik şekilde olacağından uzun olmalarından dolayı çakışmalar olabilir ve henüz buna uygun bir çözüm program içerisinde yoktur.



Uygulamada yöntemin su ve sulu sistemler için iyi sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır ve daima bir yapı ortaya koyar ve bu yapı MD hareket denklemleri tarafından dengeye doğru gidebilir.

### 3.2.6.2 Başlangıç Hızları

Başlangıç yapısının özelliklerini tamamlamak için moleküllerin başlangıç hızlarının seçilmesi gereklidir. Moleküllerin bir örgüden veya “skew start” dan başlayıp başlamadığına bakılmaksızın hızlar benzer şekilde seçilir. Başlangıç kütle merkezi hızları, simülasyon için belirlenen sıcaklıkta Maxwell-Boltzman dağılımından seçilir. Böylece hızlar, bir Gauss dağılımı ile rasgele sayılardan seçilir ve  $k$  molekülünün,  $v_{ik}$  hızının xyz bileşeninin olasılık yoğunluğu  $p(v)$  nin normalize edilmiş hali aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$p(v_{ik}) = \left( \frac{m_k}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{m_k v_{ik}^2}{2k_B T} \right) \quad (3.18)$$

Bu, birim değişkenli Gauss dağılımından alınan rasgele sayı üretici ile kolayca yapılır.  $R_{ik}$  rasgele sayısı ile hızın her bileşeni

$$v_{ik} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_k}} R_{ik} \quad (3.19)$$

Açısal hızın her bileşeni benzer şekilde aşağıdaki olasılık dağılımına sahiptir,

$$p(\omega_{ik}^p) = \left( \frac{I_{ik}}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{I_{ik} (\omega_{ik}^p)^2}{2k_B T} \right) \quad (3.20)$$

Rasgele açısal hız

$$\omega_{ik}^p = \sqrt{\frac{k_B T}{I_{ik}}} R_{ik} \quad (3.21)$$

olarak atanır.

### 3.2.7 Radyal Dağılım Fonksiyonu

Sıvı durum, herhangi bir sürekli yapının olmayışı olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte ortalama moleküler düzen hakkında önemli detaylar sağlamak için deneysel ölçümler yapılabilir ve bu ölçümler yapısal korelasyonları iyi bir şekilde ortaya koyar. Yapısal

korelasyon davranışı (kanonik toplulukta) genel çift-dağılım fonksiyonu ile başlar.

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N_a(N_a - 1) \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_{N_a} \exp(-u(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_a})/k_B T)}{\rho^2 \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N_a} \exp(-u(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_a})/k_B T)} \quad (3.22)$$

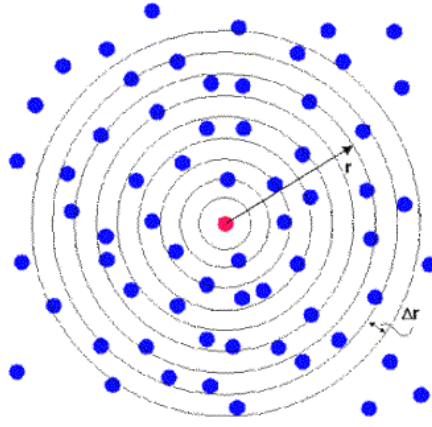
Burada paydadaki integral bölüşüm fonksiyonudur, ve paydaki integral sadece  $\vec{r}_1$  ve  $\vec{r}_2$  'yi integrasyonun dışına atarak farklılık gösterir. Gerçek uzayda homojen sistemler için sadece görelî mesafeler anlamlıdır. Bu atom çiftleri üzerinden toplamı verir.

$$g(\vec{r}) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.23)$$

Eğer sistem izotropik ise fonksiyonun, bilgi kaybı olmaksızın, açıları üzerinden ortalaması alınabilir. Sonuç, radyal dağılım fonksiyonu  $g(r)$  -kısa mesafeler için RDF- verilen bir atom için küresel ortalamalı bir düzen olarak tanımlanır;  $g(r)$  sıvıhal fiziğinde merkezi bir rol oynar ve çiftli ayrıma bağlı tüm fonksiyonlar (potansiyel enerji ve basınç gibi)  $g(r)$  içerir.

Radyal dağılım fonksiyonu çiftli korelasyon fonksiyonuna bir örnektir, bir korelasyon fonksiyonudur ve ortalama olarak bir sistemdeki atomların birbiri arasında radyal olarak nasıl paklendiğini gösterir. Bu, sıvılar gibi düzensiz moleküler sistemlerin ortalama yapısını açıklamada etkin bir yoldur. Ayrıca sıvı sistemlerinde (atomlar sürekli hareket eder ve sistemin anlık fotoğrafı çekildiğinde düzensizlik görülür) ortalama yapı ile ilgilenirken çok faydalıdır.

RDF başka yönlerden de kullanışlıdır. Örneğin x-ışını veya nötron saçılması gibi deneysel çalışmalardan dolaylı olarak elde edilir. Ayrıca bir sistemin iç enerjisini hesaplariken atomlar arası çiftli potansiyel fonksiyonu ile ilişkili olarak kullanılabilir ve çoğunlukla çok doğru sonuçlar verir.



Şekil 3.6 Radyal dağılım fonksiyonu hesabında kullanılan merkezdeki atoma göre yerdeğiştirme ve kabuk kalınlığı.

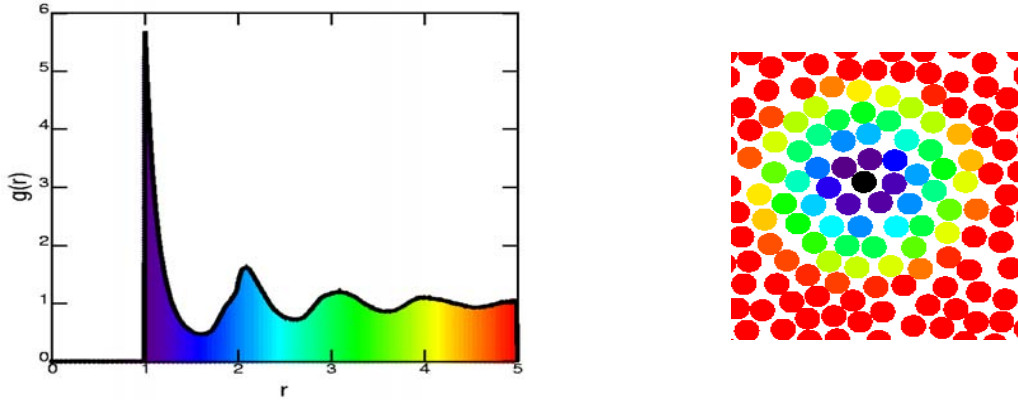
RDF hesaplanması basit bir fonksiyondur. Sistemde bir referans atom seçelim ve merkezleri aynı küreleri ardı ardına çizelim. Küre kabukları arasındaki mesafe  $\Delta r$  olsun. Düzenli aralıklarla sistemin fotoğrafını çekelim ve küre kabuklarındaki atom sayısını her bir fotoğraf için sayalım. Simülasyon sonunda (tüm simülasyon boyunca elde edilen değerlerden) her bir kabuktaki ortalama atom sayısını hesaplayalım. Bu elde edilen rakamı her bir kabuğun hacmine ve sistemdeki ortalama atom sayı yoğunluğuna bölelim. Bu sonuç bize RDF'yi verir. Matematiksel formülü şöyledir:

$$g(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 \rho \Delta r} \quad (3.24)$$

Burada  $g(r)$  RDF dir,  $n(r)$   $r$  uzaklığında  $\Delta r$  aralığında bir kabuktaki ortalama atom sayısıdır (unutulmaması gerekir ki  $n(r)$  ayrıca tüm simülasyon boyunca fotoğrafları çekilen sistemlerin ortalamasıdır),  $4\pi r^2 \Delta r$  kabuğun hacmini ve  $\rho$  sayısal yoğunluğu verir. Bu yöntem bir atomla sınırlandırılmaz, sistemdeki tüm atomlara bu uygulanabilir ve böylece tüm atomlar üzerinden ortalama olarak RDF den elde edilen sonuçlar daha da iyileştirilebilir.

RDF ifadesinin grafiği atomlar arası  $r$  mesafesine göre çizilir. Bir RDF grafiği birçok önemli özellik gösterir. Öncelikli olarak küçük  $r$  mesafelerinde RDF sıfıra eşittir. Bu da bir atomun etkin genişliğini gösterir yani diğer atomlar bu mesafeden daha yakına yaklaşamazlar. İkinci olarak grafikte açık bir şekilde ortaya çıkan tepeler, atomların birbirleri etrafında komşu kabuklar içinde paketlendiğini gösterir. Tepelerin uzun  $r$  mesafelerinde de varlığı yüksek dereceli düzeni bize gösterir. Genelde yüksek sıcaklıklarda tepeler geniş olur, termal hareketi gösterir, düşük sıcaklıklarda ise tepeler keskin olur. Kristal benzeri malzemelerde tepeler keskindir, burada atomlar buldukları konumlara kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Çok uzun mesafelerde tüm RDF değerleri 1'e doğru gider, çünkü RDF bu mesafedeki ortalama

yoğunluğu bize anlatır.



Şekil 3.7 a) Radyal dağılım fonksiyonu b) Fonksiyona karşılık gelen atomların konumları aynı renkle gösterilmiştir.

Şekil 3.7 (a)' ya bakalım.  $g(r)$  grafiği 2 boyutlu disklerden oluşan sistemden elde edilmiştir. Fonksiyon tüm parçacık çiftleri için hesaplanmıştır. Fakat daha iyi yorumlamak için siyah renkle gösterilen bir referans parçacık alalım (Şekil 3.7 (b)). Bunu çevreleyen parçacıklar mesafeye bağlı olarak siyah renkten başlamak üzere renklendirilmiştir. Örneğin 5 tane parçacık mor renkle gösterilmiştir ve 1 mesafesinde öne çıkan tepeye karşılık gelir. Birkaç tane parçacık koyu mavi renkle gösterilmiştir bu da 1.5 mesafesindeki konuma karşılık gelir. Açık mavi renkte ise biraz daha fazla sayıda parçacık vardır bu da 2 mesafesindeki en yakın ikinci tepeye karşılık gelir. Daha da ileri gidersek, yeşil parçacıklar üçüncü en yakın komşuyu, sarı parçacıklar da dördüncü en yakın komşuyu gösterir. Bundan sonraki tüm parçacıklar kırmızı ile gösterilmektedir ve  $g(r)$  grafiğinden de görüldüğü gibi 1 sabit değerine doğru ilerler.

### 3.2.8 Ortalama Kare Yerdeğiştirme, Difüzyon Sabiti, Brownian Hareketi

Sıvı ve gaz molekülleri sabit bir şekilde konumlarını korumazlar, sabit bir şekilde hareketlerine devam ederler. Böyle yapmaları da gereklidir, aksi halde akıcılık özelliğini koruyamayacaklardır. Su içine mürekkebi damlatırsak belli bir süre sonra tüm sıvıya mürekkep dağılır. Mürekkep molekülleri su molekülleri arasında ilerlemiş ve yayılmıştır. Bu olay difüzyon olarak adlandırılır. Dengedeki sıvılarda doğal bir şekilde meydana gelir (su molekülleri kendi içlerinde de difüzyona uğrarlar ancak bu açık olarak gözlenemez).

$m$  kütleli parçacıkların  $T$  sıcaklığında yerçekimi etkisi altında dikey olarak durgun konumdan harekete geçmesi şu olasılık dağılımı ile verilir.

$$n(z) = n(0) \exp(-mgz / k_B T) \quad (3.25)$$

ve ortalama yükseklik

$$\langle z \rangle = k_B T / mg \quad (3.26)$$

Sonlu bir yükseklikte asılı duran parçacıkların mekanizması, onu destekleyen sıvının atom ve molekülleri ile çarpışmasıdır. Her bir çarpışmanın gözlemlenemeyecek küçük etkileri vardır; fakat her bir saniye başına oluşan  $10^{21}$  ve üzeri çarpışma kadar, asılı parçacıklar mikroskop ile gözlemlenebilecek şekilde hareket oluşturur. Bu hareket suda asılı duran polen taneciklerinde Brown tarafından 1827 yılında gözlemlenmiştir ve bunun yorumu 1905 yılında Einstein tarafından yapılmıştır. Her bir parçacığın “Brownian hareketi” rasgeledir fakat benzer parçacıklar topluluğunun ortalama hareketi difüzyon denklemine uyar.

Sayı yoğunluğu dağılımı (3.25) daha da genel halde şöyle yazılır.

$$n(z) = n(0) \exp(-F_z / k_B T) \quad (3.27)$$

Bu denklem,  $-z$  yönünde  $F$  kuvvetine maruz kalan parçacıklar içindir. Burada kuvvetin kaynağı özellikle yerçekimi olmayabilir, örneğin yüklü parçacıklar varsa bu elektriksel kuvvettir. Difüzyondan kaynaklanan  $+z$  yönündeki parçacık akısı Fick’ s kanunu ile verilir.

$$J = -D \frac{\partial n(z)}{\partial z} = \frac{DF}{k_B T} n(z) \quad (3.28)$$

Kararlı durum koşulu için bu akı tam olarak  $-z$  yönündeki akıyı dengelemelidir.

$$n(z)v \quad (3.29)$$

Burada  $v$ , uygulanan  $F$  kuvveti tarafından oluşturulan hızdır. (3.28) ve (3.29) denklemlerini birbirine eşitleyerek Einstein ilişkisini buluruz.

$$v = DF / k_B T \quad (3.30)$$

Bu sonuç, “ters yönlü” difüzyon ve uygulanan kuvvet alanı tarafından oluşturulan akımın dengelendiği yerlerde uygulanır.

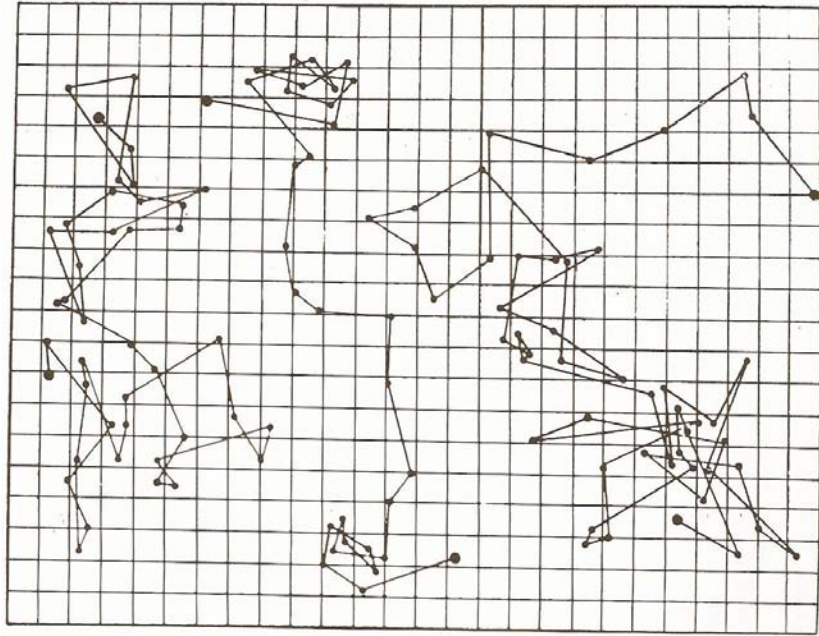
$\eta$  viskozluğuna sahip sıvının içinde  $F$  yarıçaplı küresel parçacıkların bulunduğu özel durum için (kuvvet ve hız Stokes denklemi ile ilişkilidir)  $F$  ve  $v$  denklem (3.30)’ dan çıkartılırsa (3.31) denklemi elde edilir.

$$D = k_B T / 6\pi r \eta \quad (3.31)$$

Bu denklem difüzyon katsayısı için Stokes-Einstein ifadesidir.  $D$ , uygulanan herhangi bir kuvvetin yokluğunda küresel parçacıklar için difüzyonu gösterir.

Brownian hareketinin deneysel çalışmaları yatay  $x$  yönündeki parçacıkların difüzyonu için en basit halini alır çünkü yer çekimi kuvveti ihmal edilebilir. Rasgele difüzyonda her bir parçacığın ortalama hareketi toplam parçacık dağılımı  $n(x,t)$ ' den bağımsızdır. Difüzyon teorisinin tahminleri, düzgün bir dağılımdaki tek bir parçacık üzerinde yapılan ölçümlerin ortalamasına uygulanabilir.

Şekil 3.8, Perrin (1909) tarafından optik mikroskop kullanılarak 30 saniye aralıklarla 3 tane parçacığın konumlarını gösterir.



Şekil 3.8 30 saniye aralıklarla gözlenen su içindeki parçacıkların konumları (Perin, 1909).

(3.31) denkleminde verilen Stokes-Einstein difüzyon sabiti ile ortalama kare parçacık yer değiştirmesi (3.32) denklemi ile verilir.

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 n(x,t) dx = 2Dt \quad (3.32)$$

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = 2Dt = k_B T t / 3\pi r \eta \quad (3.33)$$

(3.33) ifadesi Einstein tarafından çıkarılmıştır. Bu ifade sadece ölçülebilen değerler içerir ve bundan dolayı Brownian hareketi ve difüzyon hareketi ile ilgili teorileri doğrulamak için

kullanılır. Brownian hareketi ile ilgili deneyler difüzyon teorisi ile çok iyi uyum içerisinde.

Buradan büyük  $t$  değerleri (çarpışma aralığı ile karşılaştırıldığında, çok net bir tanım olmamasına karşın yumuşak potansiyeller söz konusu olduğunda sezgisel olarak anlamı açık bir tanım),  $N_a$  sayıdaki parçacık için üç boyutta yazılırsa;

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_a t} \left\langle \sum_{j=1}^{N_a} [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]^2 \right\rangle \quad (3.34)$$

Şunu da unutmamak gerekir ki sonlu bir sistem için  $t$  çok fazla büyüyemez çünkü izin verilen yer değiştirmeler sınırlıdır; sonuç olarak bu asimptotik sonuç çöker, böylece  $D$  sabit değerine ulaştıktan sonra sifıra doğru düşmeye başlar.

Benzer olarak Green-Kubo denklemi hız-auto korelasyon fonksiyonunun integralidir.

$$D = \frac{1}{3N_a} \int_0^\infty \left\langle \sum_{j=1}^{N_a} \vec{v}_j(t) \cdot \vec{v}_j(0) \right\rangle dt \quad (3.35)$$

Bu iki tanım birbirine tamamen eşittir ancak bu çalışmada hız-auto korelasyonunu bulmayacağımız için (3.35) denkleminde yararlanmayacağız.

### 3.2.8.1 Ortalama Kare Yer Değiştirme Neden Önemlidir?

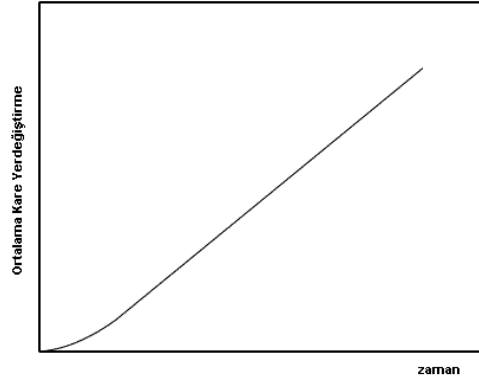
Tek bir parçacığın rasgele harekette bulunduğunu düşünelim. Basit olması açısından tek boyutta bir hareket olduğunu farz edelim. (düz bir yol boyunca) Arka arkaya gelen her bir adım ya ileri ya da geri olacaktır. Hangisi olacağını tahmin edemeyiz, çünkü ileriye atacağımız adımın gelme olasılığı kadar geriye atacağımız adımın da eşit bir olasılığı vardır. Birçok adımdan sonra başlangıç noktasından ne kadar uzaklaşırız? Bu adımları toplayarak bulunabilir. Sonuçta ilginç bir biçimde sıfır olarak karşımıza çıkar. Bu tamamen hesaplanması gereksiz bir özelliktir.

Eğer, her bir adımı toplamak yerine, karelerinin toplamını alırsak sürekli pozitif değerleri toplamış oluruz. Bu durumda toplamak pozitif bir değer olur ve her adımda daha da büyür. Bu bize mesafe hakkında daha iyi bir bilgi verir. Eğer her adımın düzenli aralıklarda oluştuğunu düşünürsek, mesafenin karesinin zamanla nasıl değiştiğini görürüz ve Einstein bunun zamanla orantılı olarak arttığını göstermiştir.

Moleküler bir sistemde, moleküller 3 boyutta hareket ederler fakat aynı yöntemler burada yine uygulanır. Aynı zamanda birçok molekülün de sistemde var olduğunu düşünürsek hepsi için

ortalama kare yer değiştirme hesaplanır. Bu da ortalama kare yer değiştirmeyi (MSD) önemli kılar. Ölçülebilen bir büyüklük olan difüzyon sabitiyle olan ilişkisi de bu önemi artırır.

Moleküler dinamikte, MSD mesafelerin karesini alıp toplayarak kolayca hesaplanabilir. Benzer sonuçlarda (sıvılar için) şu grafiği elde ederiz.



şekil 3.9 Katı-küre potansiyeline sahip atomlar için zamana bağlı ortalama kare yerdeğiştirme grafiği.

MSD grafiğinin lineer davranışı açıkça görölmektedir. Eğer grafiğin eğimi bulunursa  $D$  difüzyon sabiti bulunabilir.

Ancak çok kısa zamanlarda grafik lineer davranmaz, çünkü bir molekülün aldığı yol kendisine yakın bir komşusu ile çarpışıncaya kadar düzdür. Çarpışma başlayınca, geçtiği yol rasgele harekete benzemez. İlk çarpışma oluncaya kadar, neredeyse sabit bir hızla gider, bunun anlamı alınan yol zamanla neredeyse orantılıdır ve onun MSD' si zamanın karesiyle orantılı olur. Bundan dolayı çok kısa zamanlar için MSD parabolik olur. Burada tabi ki basitleştirme yapılmaktadır. Buradaki çarpışma iki bilye arasındaki çarpışma gibi değildir ve uzay veya zamanda anlık değildir fakat her ikisi için de 'dağılmış' durumdadır. Bunun da anlamı şudur, MSD' nin kısa zamandaki davranışı bazen grafiğin gösterdiğinden de daha karmaşıktır.



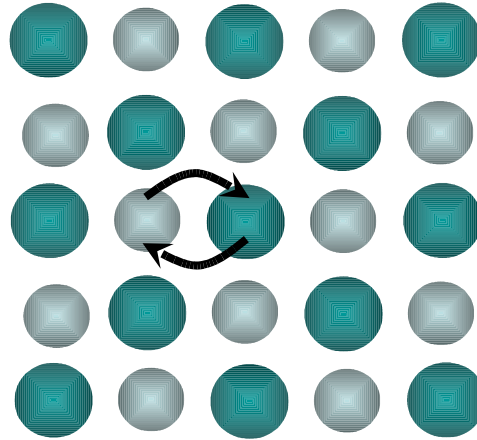
## 4 SÜPERİYONİK İLETKENLER

### 4.1 Süperiyonik Davranış

Süperiyonik iletkenler, yapılarında iyonların makroskobik hareketlerine izin veren malzemelerdir. Katı durumdayken iyonik iletkenlik değerleri son derece yüksektir ve sanki sıvı gibi davranış göstermektedirler. Bu davranış genellikle yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve en önemli özelliklerinden biri olan hızlı difüzyon, diğer özellikleri ile katı olarak şekillenmiş bir malzemenin süperiyonik karakterini açık bir şekilde ortaya koyar. Süperiyonik iletkenler, hızlı iyon ileticiler veya katı elektrolitler olarak da adlandırılabilir. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biri de süperiyonik malzemelerin elektrik iletimi açısından yalıtkan olması, iletkenliğin sadece iyonların hareketinden kaynaklanıyor olmasıdır.

### 4.2 Kusurlar ve İyon Hareketi

Bir kristalde kusur olması, iyonların mikroskobik düzeyde diziliminin, kusursuz bir kristalden büyük ölçüde farklı olması ile gerçekleşir. Bu kusurlar bir elektrik alan altında iyonların geçişine izin verir.



Şekil 4.1 İdeal bir kristalde iyon geçişi.

İdeal bir iyonik kristalde komşu anyon ve katyonların doğrudan yer değiştirmesi sadece iyonik iletkenlik ile olabilir ve bu yer değiştirme çok uzun zaman alacağından ya da yüksek enerji ile mümkün olacağından neredeyse imkansızdır.

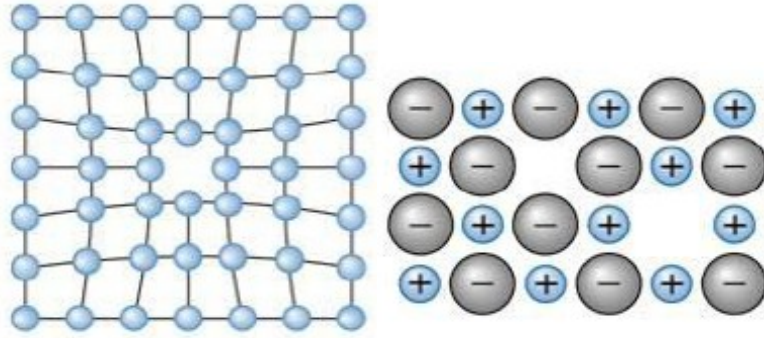
#### 4.2.1 Kusurlar

Kusurlar; noktasal, çizgisel ve düzlemsel olmak üzere 3 kısma ayrılır. Burada bizim için

önemli olan noktasal kusurlardan bahsedeceğiz, çizgisel ve düzlemsel kusurlardan bahsetmeyeceğiz.

Noktasal kusurlar boşluklardan ve ara yer atomlarından kaynaklanmaktadır. Kristal yapı içerisinde bir atom bulunması gereken yerde bulunmaz veya gerekenden fazla sayıda bulunursa bu tip bozukluklar meydana gelebilir. Schottky ve Frenkel bozuklukları olarak ikiye ayrılır.

#### 4.2.1.1 Schottky Bozukluğu



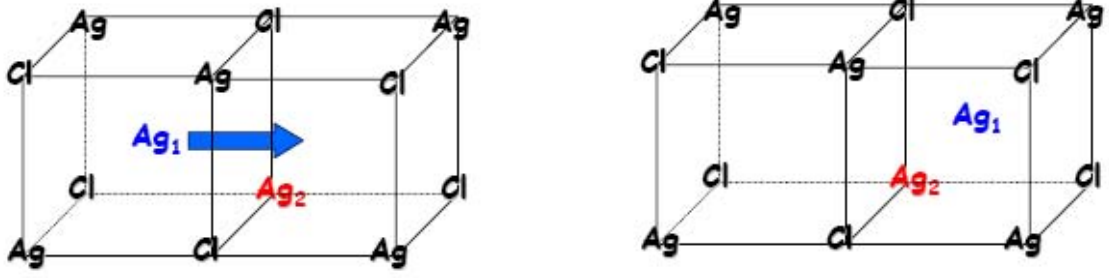
Şekil 4.2 a) Atomsal boşluk. b) Anyon-kasyon ikili boşluğu.

Bu bozukluğu anlayabilmek için tek atomlu bir örgü düşünmek en iyi yoldur. Atomlar örgü noktalarına düzenli bir şekilde dizilmişlerdir fakat bazı noktalarda atom yoktur boşluk vardır. Bu boşlukla atom yer değiştirdiğinde sanki boşluk hareket ediyormuş gibi olur ve iletim boşluklardan kaynaklanır (Şekil 4.2 (a)).

Eğer iki atomlu bir örgü düşünürsek yine bazı örgü noktalarında atomlar yerine boşluklar olduğunu ve iyonik bir kristalde anyon-kasyon ikili boşluğu oluştuğunu görebiliriz (Şekil 4.2 (b)) ve iletim yine boşluklardan kaynaklanmaktadır.

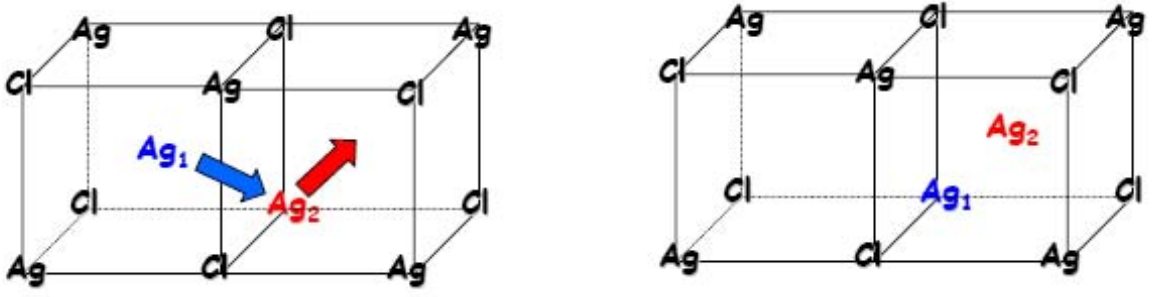
#### 4.2.1.2 Frenkel Bozukluğu

Bu bozukluk ara yer atomlarından kaynaklanmaktadır ve iki farklı mekanizması vardır.



Şekil 4.3 Doğrudan yer değiştirme.

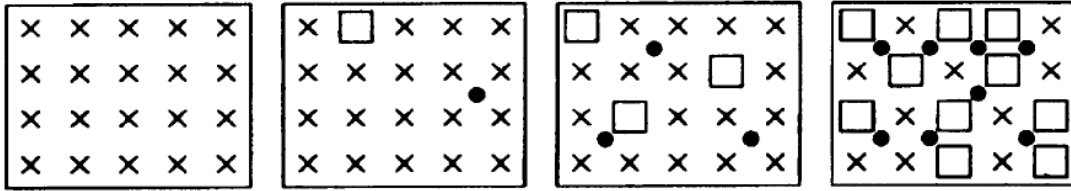
Şekil.4.3' e bakacak olursak; ara yerde bulunan bir atomun doğrudan başka bir ara yere gittiğini görürüz. Herhangi bir örgü noktasında bulunmayıp örgü içerisinde herhangi bir yerde bulunan atoma ara yer atomu denilmektedir. Bu atom malzemenin kendi atomu olabileceği gibi yabancı bir atom da olabilir.



Şekil 4.4 Dolaylı yer değiştirme.

Şekil.4.4' de ise bir ara yer atomunun örgü noktasında bulunan diğer bir atomu rahatsız ederek onun yerine geçtiğini ve diğer atomun da herhangi bir ara yere gittiğini görmekteyiz. İletim ara yer atomlarından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde ara yer atomları herhangi bir boş örgü noktasına geçerek de iletimi sağlayabilirler.

#### 4.2.2 Kusurların Sayılarına Göre Sınıflandırma



Şekil 4.5 Kusurlarına göre kristal yapılar.

Yukarıda gördüğümüz dört şekilden birincisi kusursuz ideal bir kristalin resmidir ve mükemmel bir kristalde hiç kusur yoktur. İkinci şekil çok az kusurlu ( $\sim \% 10^{-5}$ ), üçüncüsü ise biraz daha fazla kusurlu ( $\sim \% 10^{-5}-10^{-3}$ ) bir kristalin resmidir. Dördüncü şekil ise en fazla sayıda kusura sahip olan ( $\sim \% 0.1$ ) süperiyonik bir kristalin resmidir, neredeyse sıvı gibi görünmektedir.

### 4.3 Süperiyonik Malzemelerin Sınıflandırılması

Herhangi bir malzemenin süperiyonik olup olmadığını anlamak çok zor değildir. Eğer malzemenin iyonik iletkenliği  $\sigma \approx 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$  ve üzerinde ise süperiyonik olarak kabul edilebilir. İyi bir süperiyonik iletkenin iyonik iletkenliği  $\sigma \approx 1 \Omega^{-1} cm^{-1}$  civarındadır. İyonik iletkenliğin artması düzensizliği de artırır.

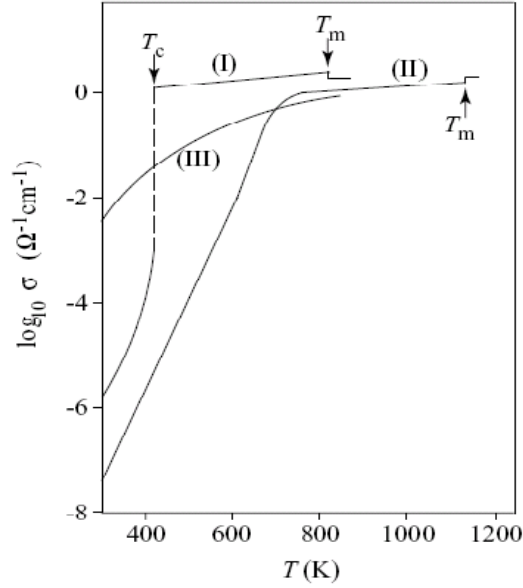
Süperiyonik durumlar aşağıdaki gibi 3 şekilde sınıflandırılır (Keen, 2002).

Tip1 süperiyonik malzemeler, birinci dereceden faz geçişinin üzerindeki sıcaklıklarda süperiyonik hale gelir. Bu davranış süperiyonik AgI' ün  $\alpha$  fazı tarafından gösterilir. Bu malzemede 420K de iyonik iletkenlik artarken  $\beta$ - $\alpha$  faz geçişi olur.

Tip2 süperiyonik malzemeler, aynı fazda düzensizliğin yavaş yavaş ve sürekli olarak artmasıyla yüksek seviyede iyonığe ulaşırlar.  $T_c$ ' nin üzerinde doyuma ulaşmadan önce süperiyonik fazın aşağısında iletilen kusurların sayısı hızlı bir şekilde artış gösterir.  $\beta$ - $PbF_2$  tipik tip2 süperiyonik davranışı gösterir.

Tip3 süperiyonik malzemeler, açık bir faz geçişine sahip değildir fakat termal olarak aktif birçok kusurun hareketliliği aracılığı ile yüksek seviyede iyonik iletkenliğe sahip olurlar. Sodyum  $\beta$ -aluminas tipik tip3 süperiyonik malzemelerdir.

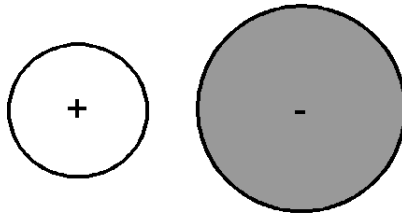
Süperiyonik davranışın 3 farklı şekli için sıcaklığa karşı iletkenlik çizimleri Şekil 4.6' da gösterilmektedir.



Şekil 4.6 AgI (tip1),  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> (tip2), ve K  $\beta$ -alumina (tip3) için sıcaklığa karşı iyonik iletkenliğin şematik bir çizimi (Keen, 2002).  $T_c$  ve  $T_m$  ayrı ayrı süperiyonik ve erime geçişlerinin sıcaklıklarını göstermektedir.

#### 4.4 İyonik Bağlanma, Kovalent Bağlanma ve Ara Durumlar

İyonik bağlanma zıt yüklü iki iyon arasındaki elektrostatik kuvvetten kaynaklanan kimyasal bir bağıdır. Şu ana kadar bilinen bağlar arasında tam iyonik olan bir bağa henüz rastlanmamıştır. Bütün iyonik bağlar bir derece kovalent ya da metalik bağlanma içermektedirler. İki atom arasındaki elektronegativite farkı ne kadar fazla olursa bağ o kadar fazla iyonik olur (Kittel, 1986).



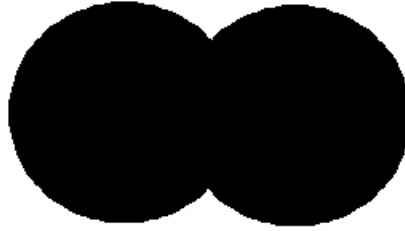
Şekil 4.7 Tam iyonik bağ yapmış temsili atom görünümü.

Elektronegativite, kimyasal bir bağ oluşurken bir atom ya da molekülün elektron yakalayabilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Pauling elektronegativite farkına karşılık iyonik karakter yüzdesini bir çizelge halinde göstermiştir.

Çizelge 4.1 Pauling skalası (Pauling, 1932).

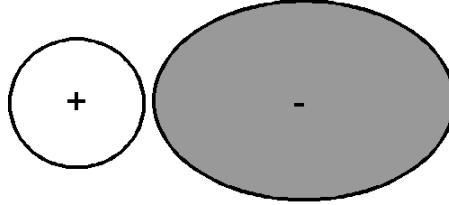
Atomlar arasındaki elektronegativite farkı	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	→	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2
İyonik karakter yüzdesi	0.5	1	2	4	6	9	12	→	79	82	84	86	88	89	91	92

Kovalent bağlanma iki atom arasında bir ya da daha fazla elektronun paylaşılması ile oluşan kimyasal bir bağdır. İyonik bağlanmanın aksine elektronegativite farkı ne kadar azsa bağ o kadar fazla kovalent olur.



Şekil 4.8 Kovalent bağ yapmış temsili atom görünümü.

Tam olarak kovalent olan kimsyal bağlar olabildiği gibi hem iyonik hem de kovalent karaktere sahip ara durumlu bağlar da olabilir. Aşağıdaki şekilde bu karakteri göstermektedir.



Şekil 4.9 Süperiyonik malzemelerde temsili bağ şekli.

Eğer katyon küçük ve yüksek yük yoğunluğuna sahipse anyon etrafındaki yük bulutunu bozacaktır. Süperiyonik malzemeler bu şekilde bağ yaparlar bundan dolayı tam yük değil etkin yük dağılımına sahiptirler.

#### 4.5 Süperiyonik Sistemlerde Bilgisayar Modellemesi

Bilgisayar modellemesi süperiyonik iletimle ilgili olarak ortaya çıkan düzensizlikleri anlamak için çok kullanışlı bir yöntemdir. Öncelikle dinamik kökenini anlamak için kullanılır. Dağınık saçılmayı anlamak için birçok yöntem ortaya çıkarılmıştır. Bunlar saçılma denklemlerinin analitik açılımlarını kullanmışlardır, öz yapısal özelliklerine farklı terimler katmışlardır. İkinci

olarak, birçok durumda düzensizlik genişlemeden kaynaklanmaktadır. Bilgisayar simülasyonu sıvıların yapısal modellerinin geliştirilmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır ve amorf malzemelere ya da süperiyonik malzemelere de uygulanabilir. Üçüncü ve en uygulamalı olarak, bu konu bilgisayarlarla çok ileriye gidebilir. Süperiyonik iletkenler bu simülasyon tekniklerinin etkinliğini göstermek için iyi bir örnek olarak verilebilirler. Simülasyonlar kullanıldığından beri en başarılı yöntem; sadece düzensiz yapıyı değil, iyonik iletimle ilgili dinamikleri de açıklığa kavuşturduğu için moleküler dinamik simülasyon yöntemi olmuştur. MD simülasyonun içeriği oldukça kolaydır. Atomların başlangıç durumlarından;  $x(t)$  konumları,  $v(t)$  hızları ve  $t$  zaman olmak üzere  $\Delta t$  zaman sonra son durumlarına ki bunlar  $x(t + \Delta t)$  konumlar,  $v(t + \Delta t)$  hızlar,  $t + \Delta t$  zaman olmak üzere yer değiştirirler ve son durumlar uygun bir atomlar arası potansiyel temel alınarak Newton'un hareket denklemleri ile elde edilir. MD simülasyonun içeriğinden daha önceki bölümlerde daha ayrıntılı olarak bahsedilmiştir.

MD simülasyon, süperiyonik iletkenlerin araştırılması için çok faydalı bir yöntemdir. Atomların konumları; yapısal parametreleri (ortalama konumlar ve ani korelasyonlar) çıkarmada kullanılabilir ve atomların yönelimleri; difüzyon yolları ve mekanizmaları için ipucu verebilir. Bunlara ek olarak her adımda hızlar kaydedildiği için örgü titreşimleri ve fonon durum yoğunluğu gibi dinamik özellikler de çıkarılabilir.

#### 4.6 Süperiyonik Malzemelerin Kullanım Alanları

Süperiyonik malzemeler özellikle katı durumdayken yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduklarından dolayı teknolojide geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Bunlara aşağıda kısaca değinilmiştir.

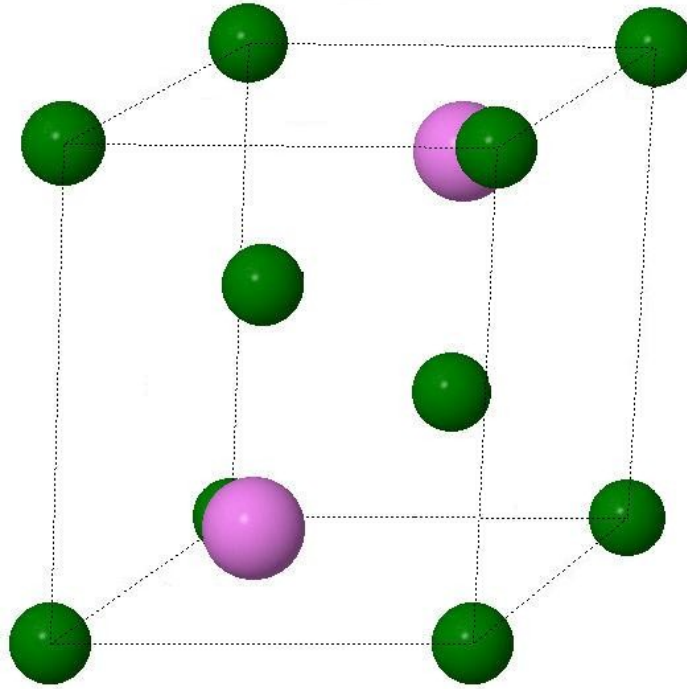
Oksijen sensörleri, sülfür iyon sensörleri, yakıt hücreleri, zehirli gazların ayrışması, katı hal bataryalar, elektrokimyasal kapasitörler, katı ve sıvıların termodinamik ve transport çalışmaları, enerji mühendisliği, seramik teknoloji ve uçak tasarımı.

## 5 MALZEME ve YÖNTEM

### 5.1 $Mg_3Bi_2$ nin Fiziksel Özellikleri

$\alpha-Mg_3Bi_2$ , hegzagonal anti- $La_2O_3$  tipi kristal yapıya sahip bir süperiyonik iletken malzemedir.  $P\bar{3}m1$  uzay grubunda yer almaktadır. Hegzagonal birim hücrenin boyutları  $a = 4.666 \text{ \AA}$  ve  $c = 7.401 \text{ \AA}$  dur (Wyckoff, 1964). 1105K' deki deneysel yoğunluk  $5.465 \text{ g/cm}^3$  tür (Wijis vd., 1996).  $\alpha$  fazındaki  $Mg_3Bi_2$  976K' de  $\beta$  fazına geçiş yapar ve daha sonra 1094K' de erir. Sıvı  $Mg_3Bi_2$  sıvı yarıiletkenlere klasik bir örnektir (Howells vd., 1999).

$\alpha-Mg_3Bi_2$ ' un kristal yapısı Şekil 5.1' de gösterilmektedir ve 3Mg 2Bi atomu olmak üzere toplam 5 tane atom yani 1  $Mg_3Bi_2$  molekülü içerir.



Şekil 5.1  $\alpha-Mg_3Bi_2$ ' un kristal yapısı. Büyük atomlar Bi, küçük atomlar ise Mg atomlarıdır.

Konumları aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir.

Çizelge 5.1  $\alpha-Mg_3Bi_2$ ' un kristal yapısının örgü koordinatları (Galasso, 1970).



Atom	x-koordinatı	y-koordinatı	z-koordinatı
Magnezyum	0	0	0
Magnezyum	0.67	0.33	0.37
Magnezyum	0.33	0.67	0.63
Bizmut	0.33	0.67	0.245
Bizmut	0.67	0.33	0.755

## 5.2 Potansiyel Modeli ve Parametrelerinin Hesabı

Bu çalışmada çiftli etkileşimler için Vashishta-Rahman (VR) potansiyelini seçtik. Bu potansiyel modeli kısmi iyonik sistemlerin simülasyonunu yaparken oldukça kullanışlı bir modeldir. 1978 yılında süperiyonik iletken AgI için yapılan çalışmalarda bu potansiyel modeli kullanılmıştır ([Vashishta](#) ve [Rahman](#), 1978). Potansiyel modelinin fonksiyon şekli aşağıda verilmiştir.

$$V(R) = \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R} + \frac{H_{\alpha\beta}}{R^{\eta_{\alpha\beta}}} - \frac{P_{\alpha\beta}}{R^4} - \frac{C_{\alpha\beta}}{R^6} \quad (5.1)$$

Burada birinci terim etkin  $Z_{\alpha\beta}$  yüklerinden kaynaklanan iyonlar arası coulomb etkileşmesidir. İkinci terim elektronların dış kabukta üst üste binmesinden kaynaklanan itici bir terimdir. Üçüncü terim etkin monopol-indüklenmiş dipol çekici etkileşimi, son terim ise dipol-dipol çekici etkileşmesini göstermektedir. Bu potansiyelde  $Z_{\alpha}$ ,  $Z_{\beta}$  etkin yükler;  $H_{\alpha\beta}$ ,  $P_{\alpha\beta}$ ,  $C_{\alpha\beta}$  parametreler;  $\eta_{\alpha\beta}$  ise itici potansiyelin sertlik derecesini göstermektedir. Bu parametreler aşağıdaki denklemlerden hesaplanabilir.

$$H_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})^{\eta_{\alpha\beta}} \quad (5.2)$$

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\alpha_{\alpha} Z_{\beta}^2 + \alpha_{\beta} Z_{\alpha}^2) \quad (5.3)$$

$$C_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_{\alpha} \alpha_{\beta} E_{\alpha} E_{\beta}}{E_{\alpha} + E_{\beta}} \quad (5.4)$$

$A_{\alpha\beta}$  itici potansiyelin hangi mesafeye kadar etkili olduğunu gösteren bir parametredir.

Hesaplarımızı yaparken bu parametrelerden  $A_{\alpha\beta}$  ve  $Z_{\alpha\beta}$  hariç diğerleri ya malzemenin katı haldeki özelliklerinden bulundu ya da önceden bir değerde karar kılındı.  $A_{\alpha\beta}$  ve  $Z_{\alpha\beta}$  ise sistemin süperiyonik faz geçişini, erime noktasını ve yoğunlukları doğru sıcaklıklarda verecek şekilde ve radyal dağılım fonksiyonları daha önce deneyden elde edilmiş olan radyal dağılım fonksiyonları ile uyum sağlayacak şekilde ayarlanmıştır.  $E_{\alpha}$  + iyonun 1. iyonizasyon enerjisini,  $E_{\beta}$  – iyonun elektron afinite değerini,  $\alpha_{\alpha}$  ve  $\alpha_{\beta}$  iyonların polarizebilite değerlerini,  $\sigma_{\alpha}$  ve  $\sigma_{\beta}$  ise iyon yarıçaplarını göstermektedir. İyon yarıçapları hesaplanırken en yakın komşu iyon mesafeleri,  $d_{BiBi}$  ve  $d_{MgBi}$  dikkate alınmıştır. Hesaplarımızda kullandığımız değerler aşağıda çizelge halinde verilmiştir.

Çizelge 5.2 Potansiyel parametreleri hesaplanırken kullanılan veriler.

Veriler	$Mg_3Bi_2$
$a_0(\text{Å})$ (Wyckoff, 1964)	4.666
$c_0(\text{Å})$ (Wyckoff, 1964)	7.401
$E_{Mg}(eV)$	0.0
$E_{Bi}(eV)$ (Kittel, 1986)	0.94
$\alpha_{Mg}\left(\text{Å}^{-3}\right)$	0.0
$\alpha_{Bi}\left(\text{Å}^{-3}\right)$ (Tessman vd, 1953)	0.34
$d_{BiBi}\left(\text{Å}\right)$ (Barnes, 1994)	4.58
$d_{MgBi}\left(\text{Å}\right)$ (Barnes, 1994)	2.96
$Z_{Mg}(e)$	0.8
$Z_{Bi}(e)$	-1.2

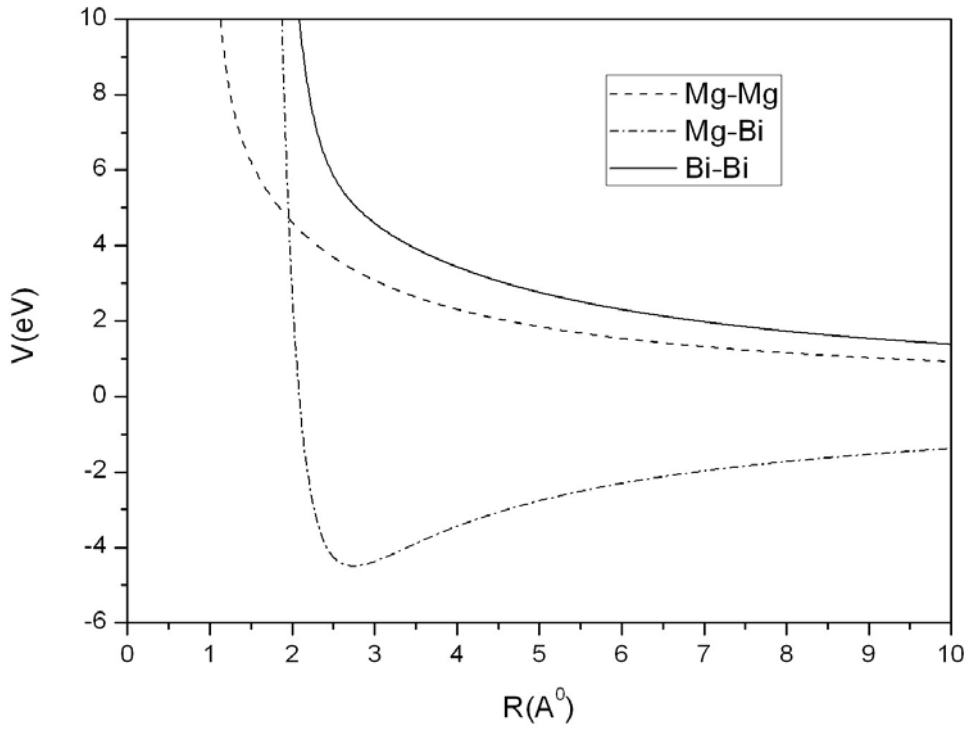
$n_{\alpha\beta}$	11, 9, 11
A	0.02

Yukarıdaki denklemler sonucu hesapladığımız parametre değerleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.3 Potansiyel parametre değerleri.

	$H(eV \times A^7)$	$H(eV \times A^9)$	$H(eV \times A^{11})$	$P(eV \times A^4)$	$C(eV \times A^6)$
Mg-Mg	0.0	0.0	7.2	0.0	0.0
Mg-Bi	0.0	5023.8	0.0	1.566	0.0
Bi-Bi	0.0	0.0	12174.35	7.0497	0.0817

Sistemin kovalentliğinden dolayı etkin yükler  $Z_{Mg}=0.8$  ve  $Z_{Bi}=-1.2$  olarak tahmin edilmiştir.



Şekil 5.2 Çizelge 5.3 ile verilen potansiyelin grafiği.

Bu grafikte çizgi-çizgi Mg-Mg arasındaki etkileşmeyi, çizgi-nokta Mg-Bi arasındaki etkileşmeyi, düz çizgi ise Bi-Bi arasındaki etkileşmeyi göstermektedir. Grafiğe baktığımızda aynı yüklerin (Mg-Mg ve Bi-Bi) etkileşimlerinin sonsuzdan gelerek iticilikten dolayı sıfırın altına inmediğini zıt yüklerin (Mg-Bi) etkileşiminin ise çekicilikten dolayı sıfırın altına indiğini görürüz. Ayrıca Mg-Bi arasındaki etkileşme grafiğinin dip noktası bize Mg ve Bi iyonlarının yarıçaplarının toplamını verir.

### 5.3 Simülasyon Koşulları

L uzunluğunda bir kenara sahip olan kübik, kendini periyodik olarak tekrarlayan bir simülasyon kutusunda 54 Mg ve 36 Bi atomu kullandık.  $Mg_3Bi_2$  ' un 1105K' deki deneysel yoğunluğu  $5.465 \text{ g} / \text{cm}^3$  tür. Sıcaklığa bağlı hacimdeki genişlemeyi Faxon, (1996)' daki gibi lineer varsayarak 300K-1105K arasındaki yoğunlukları hesapladık. Bu değerler aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir.

Çizelge 5.4 300K-1105K sıcaklık değerleri arasındaki yoğunluklar.

Sıcaklık(Kelvin)	Yoğunluk ( $\text{gr} / \text{cm}^3$ )
300	5.9537
400	5.8855
500	5.8339
600	5.7697
700	5.7069
800	5.6563
900	5.5959
1000	5.5347
1105	5.4748

Bu yoğunluk değerlerini kullanarak 500000 adımda yukarıdaki 9 sıcaklık için simülasyonu gerçekleştirdik. İlk 100000 adımda, hız ayarlama yöntemiyle, sistemin dengeye gelmesi beklendi. Dengeye geldikten sonra 400000 adım boyunca veriler toplandı. Simülasyon adım aralığı 1fs olarak alındı. Konumlar ve hızlar Newton denklemlerinin Beeman algoritması tarafından integrali alınarak bulundu. Uzun erimli coulomb etkileşmeleri için Ewald toplam yöntemi kullanıldı. Simülasyonda kullandığımız program açık kaynak kodlu MOLDY

programıdır. Simülasyon başlangıç şartları ve giriş parametrelerinin bulunduğu kontrol dosyaları 1105K erime sıcaklığı için aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 5.5 1105K için simülasyon giriş parametrelerinin örnek dosyası.

sys-spec-file(sistem dosyası)=	mg3bi2.in
lattice-start(örgü başlangıç durumu)=	0
time-unit(zaman birimi)=	1.0181e-14
nsteps(adım sayısı)=	500000
step(adım aralığı)=	0.001
print-interval(yazdırma aralığı)=	10
roll-interval(yuvarlama aralığı)=	5
scale-interval(ayarlama aralığı)=	5
scale-end(ayarlama adım sayısı sonu)=	100000
begin-average(ortalama başlangıç adımı)=	100001
average-interval(ortalama aralığı)=	400000
temperature(sıcaklık)=	1105
strict-cutoff(kesme parametresi)=	1
dump-level(dump dosyası seviyesi)=	3
dump-file(dump dosyası adı)=	mg3bi2.dmp.1105.%d
dump-interval(dump dosyası adım aralığı)=	10
ndumps(dump adım sayısı)=	1000
begin-rdf(rdf başlangıç adım sayısı)=	100001
rdf-interval(rdf hesaplama adım aralığı)=	10
rdf-out(rdf çıktı dosyası adım sayısı)=	400000
density(yoğunluk)=	5.4748

Çizelge 5.6 Simülasyon başlangıç şartları için örnek dosya.

Magnesium	54					
1	0	0	0	24.3050	0.8	Mg
bismuth	36					
2	0	0	0	208.9804	-1.2	Bi
end						
#	vashishta-rahman	potansiyeli				
#						
#	H1 (eV*A**7)	H2 (eV*A**9)	H3 (eV*A**11)	P (eV*A**4)	C (eV*A**6)	
vr						
1 1	0.0	0.0	7.2	0.0	0.0	
1 2	0.0	5023.8	0.0	1.566	0.0	
2 2	0.0	0.0	12174.35	7.0497	0.817	
end						

## 6 SONUÇLAR ve TARTIŞMA

$Mg_3Bi_2$  için elde ettiğimiz, parametreleri bölüm 5.2’ de verilen Vashishta-Rahman potansiyelini ([Vashishta](#) ve [Rahman](#), 1978) , başlangıç ve giriş parametreleri bölüm 5.3’ de verilen simülasyonu kullanarak bazı sıcaklıklarda radyal dağılım fonksiyonlarını ve difüzyon katsayılarını elde ettik. Sonuçlar bu bölümde sunulacaktır. İlk olarak radyal dağılım fonksiyonlarını daha sonra ortalama kare yerdeğiştirme grafiklerini ve difüzyon katsayılarını inceleyeceğiz.

### 6.1 Radyal Dağılım Fonksiyonları

Radyal dağılım fonksiyonunun grafiğini çizerek incelediğimiz sistem için merkezde bulunan atoma en yakın diğer atomların sayıları ve konumları,  $4\pi r^2 g(r) dr = N - 1 \approx N$  formülü ile de toplam parçacık sayısı bulunabilir. Ayrıca bu grafiklerdeki davranışlara bakarak sistemin faz geçişlerini de tahmin edebiliriz. Aşağıda ilk olarak bizim yaptığımız simülasyon sonucu elde ettiğimiz radyal dağılım fonksiyonu grafiklerini ayrıntılı olarak gösterilmektedir ve daha sonra bu grafiklerin deneysel verilerle iyi uyum gösteren Ab-initio moleküler dinamik simülasyonu ile yapılan (Wijs vd., 1996) bir çalışmanın sonucundan elde edilen grafiklerle karşılaştırılması sunulmaktadır.

$4 \times 10^5$  simülasyon adımı üzerinden konumlar toplanmış ve 3. bölümde de genişçe anlatıldığı şekli ile hesaplar yapılmıştır.  $g(r)$ ’ lerin yatay ve düşey eksenlerine bir dikme indirdiğimizde atomların konumlarını ve yapının düzen ve düzensizliği hakkında tahminde bulunmamızı sağlayacak olan tepe yüksekliklerini belirleyebiliriz.

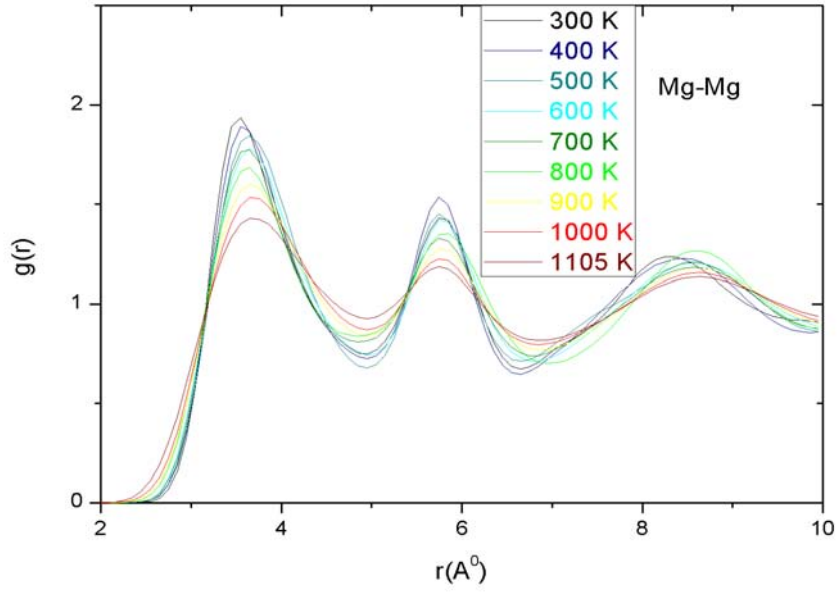
Çizelge 6.1 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında radyal dağılım fonksiyonlarının 1. tepelerinin yükseklikleri ve konumları.

Sıcaklık (K)	Mg-Bi		Mg-Mg		Bi-Bi	
	r(A <sup>0</sup> )	g(r)	r(A <sup>0</sup> )	g(r)	R(A <sup>0</sup> )	g(r)
300	3.05	6.16	3.56	1.93	4.47	2.11
400	3.02	5.73	3.56	1.878	4.408	2.607
500	3.00	5.43	3.63	1.84	4.38	2.46
	5					
600	3.02	5.13	3.66	1.77	4.42	2.54
700	2.99	4.86	3.62	1.77	4.48	2.39

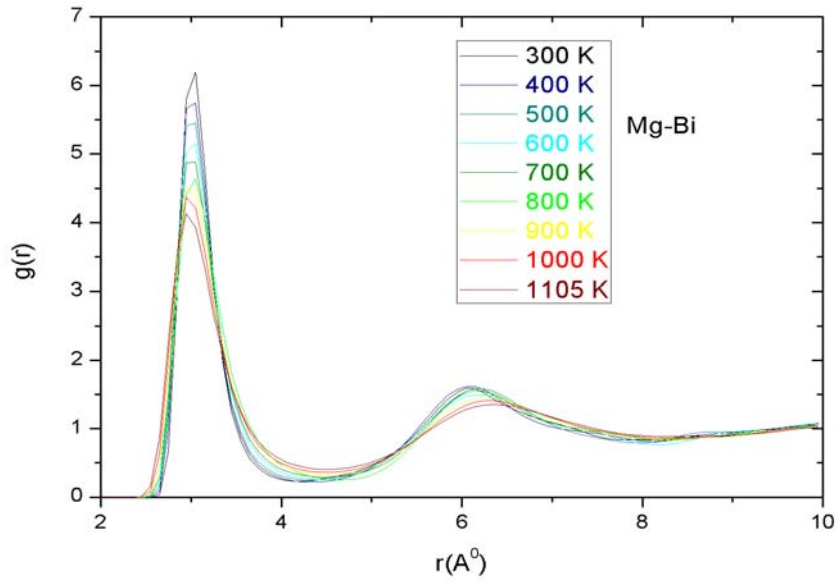
800	3.04	4.60	3.63	1.66	4.48	2.22
900	3.00	4.44	3.62	1.59	4.44	2.16
	5					
1000	2.97	4.33	3.66	1.54	4.44	2.02
	6					
1105	2.97	4.08	3.63	1.42	4.44	1.88
	6					

Birinci tepeler ve konumları yukarıdaki çizelgede gösterilmektedir. Buradan da açıkça görüldüğü gibi birinci ve diğer tepelerin yükseklikleri sıcaklık arttıkça azalmakta, genişlikleri de artmaktadır. 300 K' deki dik ve dar tepeler katı durumu sergilerken artan sıcaklıkla oluşan yayvanlaşma eridiğini gösterir. Merkezdeki atomla arasındaki korelasyon (ilişki), atomların daha fazla titreşimleri sonucu azalmıştır. Sıcaklık arttıkça grafiklerde  $g(r)$ ' lerin 1' e doğru gitmesi merkezdeki atomla ilişkisinin azaldığını ve bulunma olasılığının her yerde eşit hale gelmeye başladığını gösterir. Özellikle Mg-Mg dağılımına bakarsak, en düşük tepeye sahip olduğu görülebilir. Aynı zamanda 1' e doğru hızlı bir biçimde sönümlendiği görülür. Süperiyonik faza geçişte Mg alt örgüsü ilk önce bozulması gerektiği düşünüldüğünde simülasyon öngörülerimiz, deneysel değerlerle uyumludur.

Bunlara rağmen, sistemin statik yapısını çalışırken bizim elde ettiğimiz potansiyel parametrelerinin önemli bir eksiği olduğu görülmektedir. Bu da düşük sıcaklıklarda potansiyelin yeterince çekici olmamasından dolayı katı fazın beklenen düzeni  $g(r)$ ' lere yansımamıştır. Ancak yüksek sıcaklıklarda özellikle sıvı fazda potansiyelimizin, deneysel verilerle karşılaştırıldığında statik yapıyı açıklamaya yetecek kadar iyi olduğunu düşünüyoruz. Bu karşılaştırmalar aşağıda verilmektedir.

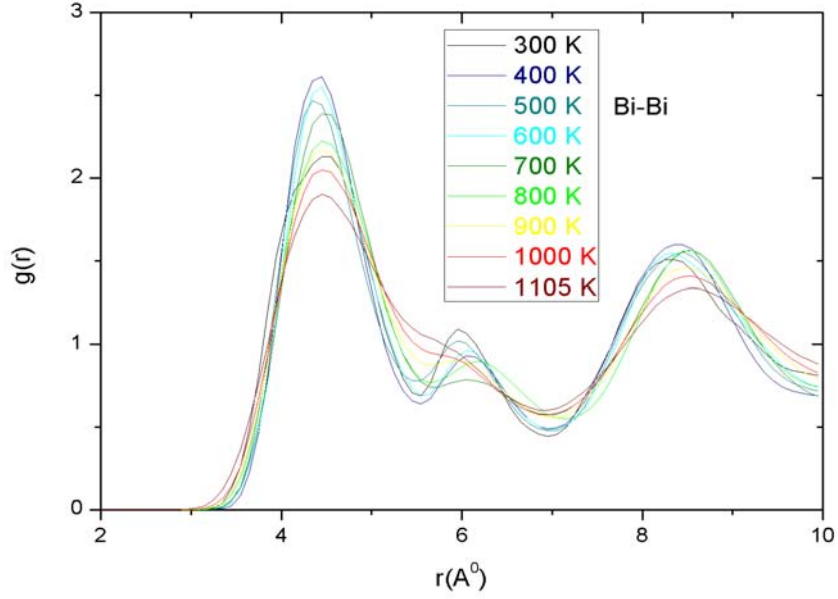


Şekil 6.1 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Mg-Mg atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu grafikleri.



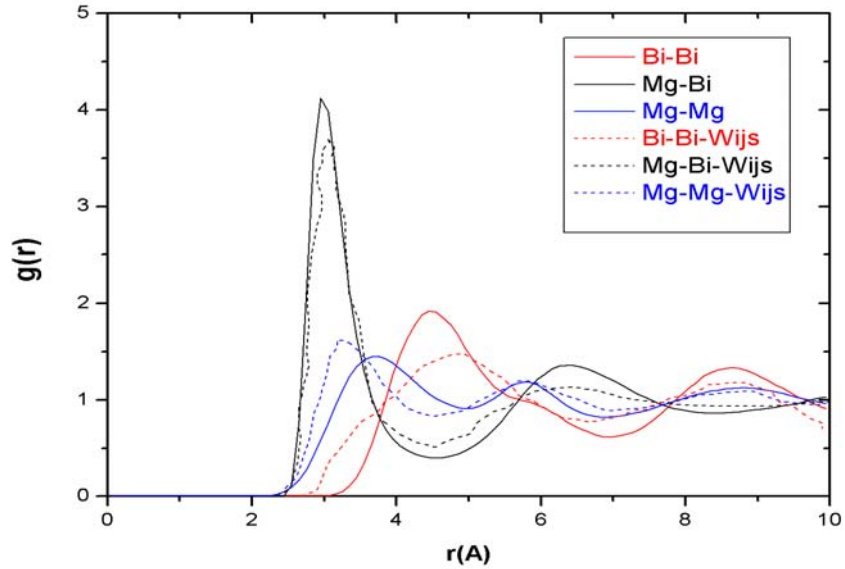
Şekil 6.2 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Mg-Bi atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu grafikleri.



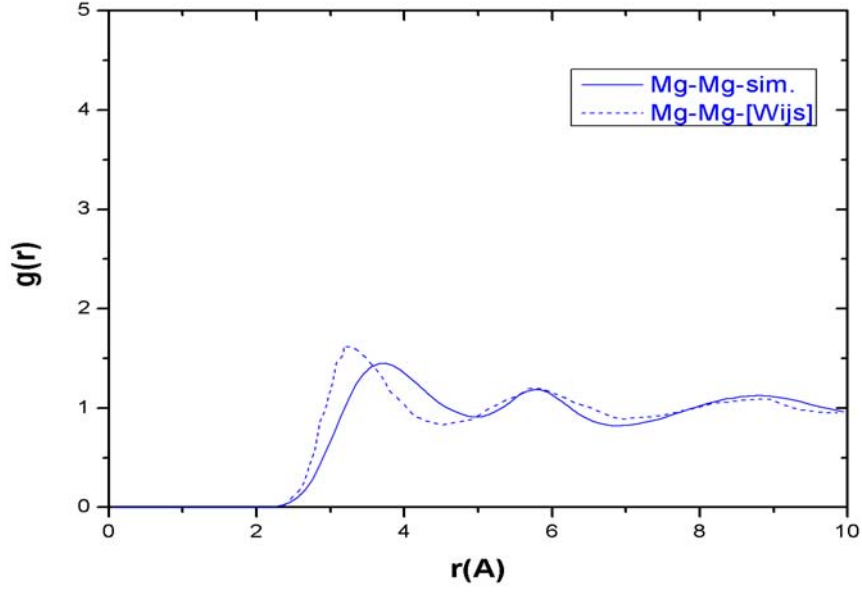


Şekil 6.3 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Bi-Bi atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu grafikleri.

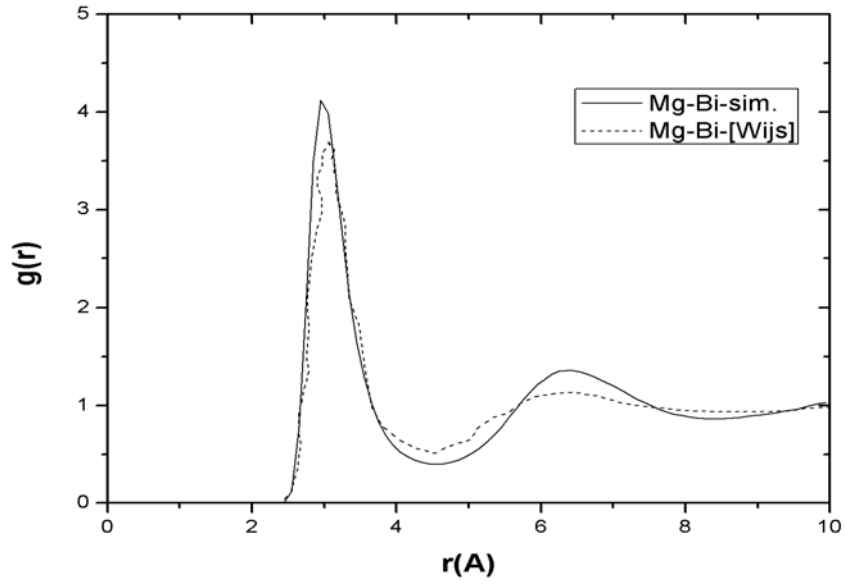
Şimdi de simülasyon sonucu elde ettiğimiz radyal dağılım fonksiyonu grafiklerini 1105K erime sıcaklığında daha önce Ab-initio moleküler dinamik simülasyonu ile yapılan (Wijs vd., 1996) bir çalışma ile karşılaştıralım.



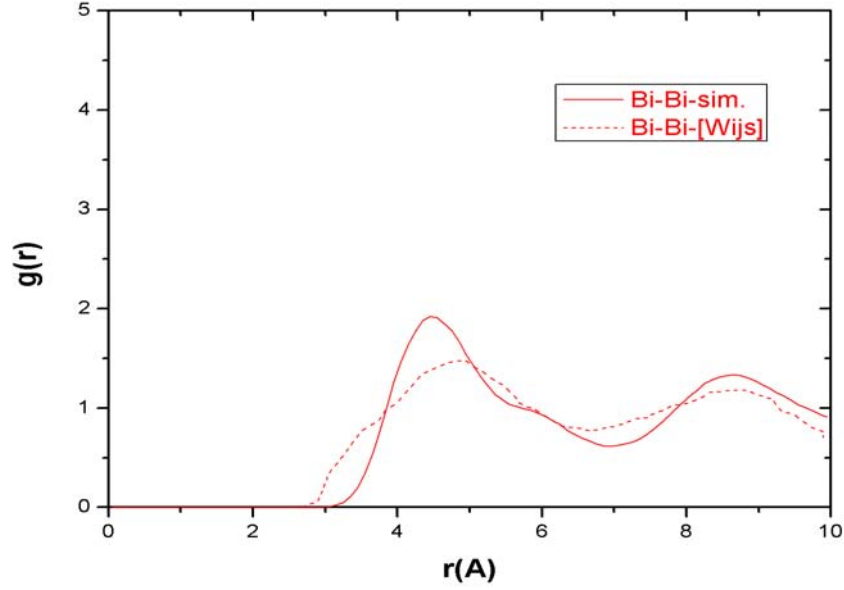
Şekil 6.4 Mg-Mg, Mg-Bi ve Bi-Bi arasındaki radyal dağılım fonksiyonlarının daha önce yapılmış bir çalışma (Wijs vd., 1996) ile karşılaştırılması.



Şekil 6.5 Mg-Mg atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonunun daha önce yapılmış bir çalışma (Wijs vd., 1996) ile karşılaştırılması.



Şekil 6.6 Mg-Bi atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonunun daha önce yapılmış bir çalışma (Wijs vd., 1996) ile karşılaştırılması.



Şekil 6.7 Bi-Bi atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonunun daha önce yapılmış bir çalışma (Wijs vd., 1996) ile karşılaştırılması.

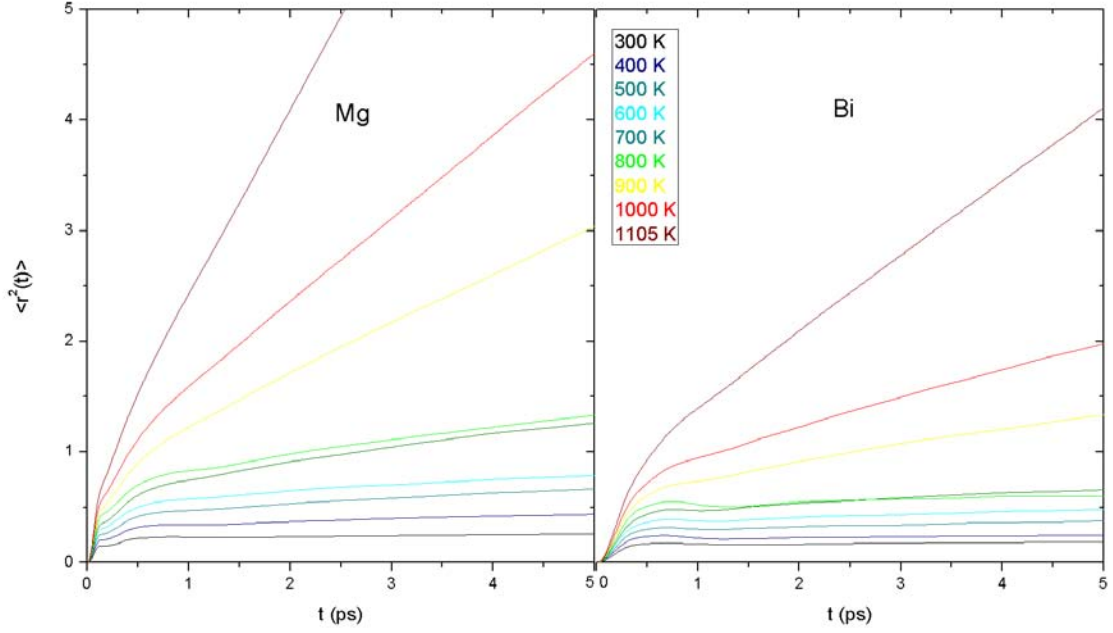
Bu grafiklere baktığımız zaman bizim sonuçlarla daha önce elde edilmiş sonuçların oldukça iyi uyum içerisinde olduğu görülmektedir; fakat daha yakından bakacak olursak bazı küçük farklılıklar da göze çarpmaktadır. Ancak hem statik yapıyı hem de transport özellikleri geniş bir sıcaklık aralığında doğru olarak tahmin edecek klasik bir potansiyel elde etmek neredeyse imkansızdır. Burada sunulan potansiyel sistemin iyonik transport özelliklerini daha doğru tahmin etmektedir.

## 6.2 Ortalama Kare Yerdeğiştirme Grafikleri ve Difüzyon Katsayıları

İyonların ortalama kare yerdeğiştirme denklemi,

$$\langle r_{\alpha}^2(t) \rangle = \frac{1}{3N_{\alpha}} \sum_{i_{\alpha}}^{N_{\alpha}} \langle |\vec{r}_{i_{\alpha}}(t) - \vec{r}_{i_{\alpha}}(0)|^2 \rangle \quad (6.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $r_{i_{\alpha}}(t)$ ,  $i$ . iyonun  $t$  anındaki konumudur. Şekilde Mg ve Bi iyonlarının 300 K' den 1105 K' e kadar olan sıcaklık aralığında ortalama kare yer değıştirme grafiklerini çizdik.

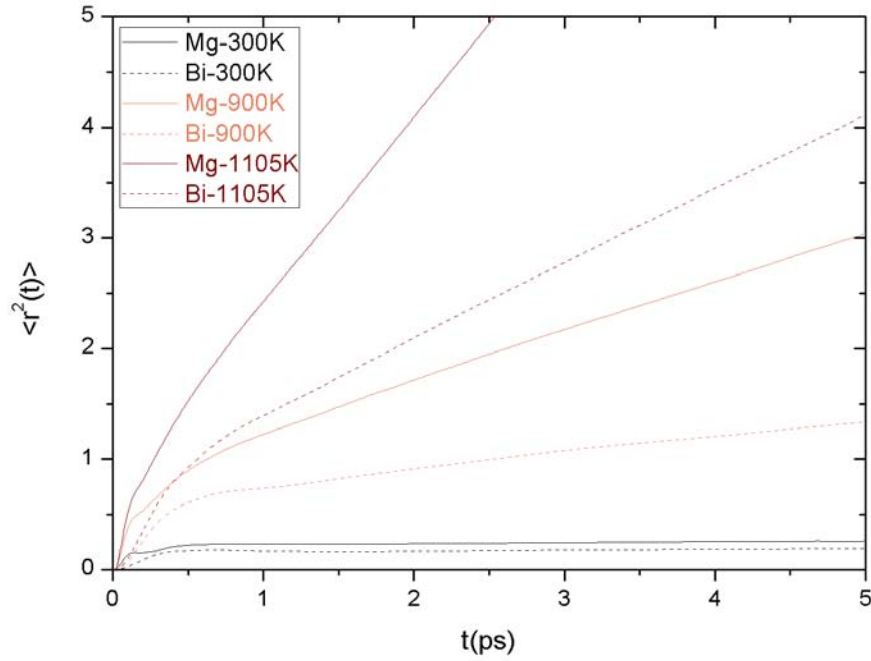


Şekil 6.8 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Mg ve Bi atomlarının ortalama kare yer değiştirme grafikleri.

Yukarıdaki şekilde MSD grafiklerine baktığımız zaman ilk önce parabolik bir davranış gösteren grafik, daha sonra ise zamana bağlı olarak sabit veya lineer olarak artış gösteren bir grafik görmekteyiz. Simülasyona başladığımız zaman merkezdeki iyon komşu iyonlarla hemen bir çarpışma yaşamaz, çarpışma oluncaya kadar belli bir süre geçer ve bu süre içerisinde iyonlar düz bir yol alır. Bundan dolayı grafik ilk başta parabolik bir eğri gösterir, daha sonra iyonlar çarpışmaya başladıktan sonra grafik parabolikten sabit hale geçer veya zamanla lineer olarak artar.

Biz bu çalışmada  $Mg_3Bi_2$  sistemi için 300K-1105K aralığında MSD grafiklerini elde ettik (Şekil 6.8). Bu grafiklere baktığımızda Mg iyonu için 900K sıcaklığına kadar grafiklerin sabit kaldığını, 900K de belli bir eğime sahip olduğunu, 1105K de ise bu eğimin biraz daha arttığını görmekteyiz. Bunların anlamı Mg iyonu 900K' e kadar sadece titreşim hareketi yapmış, 900K den sonra ise zamana bağlı olarak artan bir hareketlenme sergilemiş yani difüzyona uğramıştır. Bi iyonlarına baktığımız zaman ise 1105K' e kadar eğimi neredeyse olmayan, zamanla sabit bir grafik sergilemiş, 1105K de ise ani bir şekilde eğimde artış olmuştur. Bu da bize Bi atomlarının 1105K' e kadar sadece titreşim hareketi yaptığını 1105K de ise hareketlendiğini yani difüzyona uğradığını göstermektedir. Grafiklere birçok sıcaklık değerinde ve çok yakından baktığımız için ilk bakışta bu davranışı tam olarak

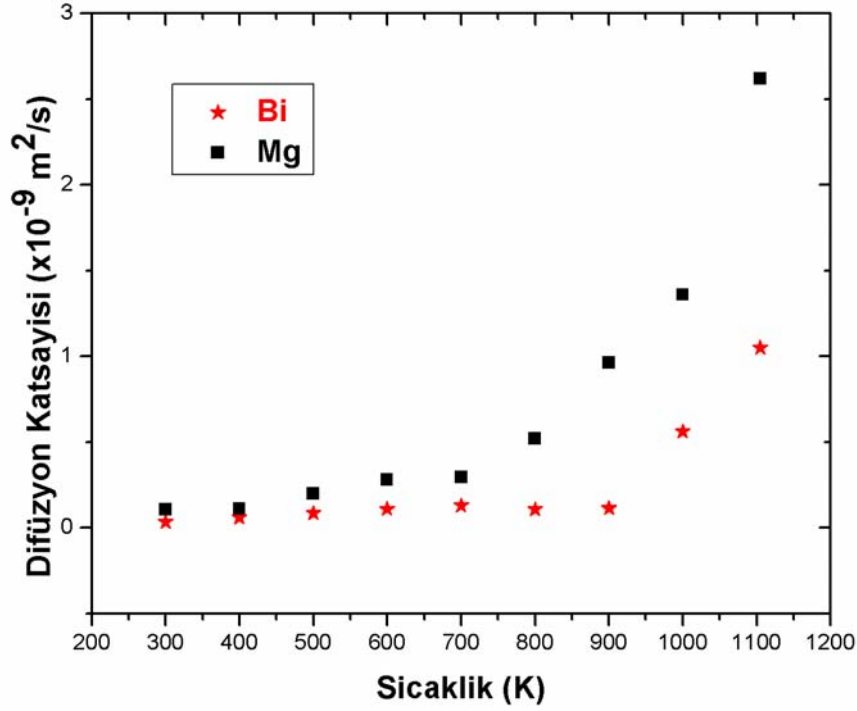
göremeyebiliriz. Bundan dolayı sadece kritik sıcaklıkları göz önüne alarak grafiklerimizi yeniden çizdik.



Şekil 6.9 300K, 900K ve 1105K' de Mg ve Bi iyonlarının ortalama kare yerdeğiştirme grafikleri.

Bi ve Mg iyonlarının sıcaklıkla difüzyon değerindeki değişimi gösteren grafiğe baktığımızda benzer şekilde 900 K' de Mg alt örgüsünün parçalandığı ve Bi iyonları arasına dağılarak difüze olduğunu görmekteyiz. Yani sistem daha erime sıcaklığına gelmemişken Mg iyonları sıvı gibi davranış göstermektedirler. Bu aynı zaman da “süperiyonik faz” geçişini de göstermektedir. Bi örgüsünün de 1105 K de dağıldığı ve sistemin sıvı hale geçtiği görülmektedir.

Bu grafiklerin eğimlerinden simülasyonu yaptığımız sıcaklık değerlerinde difüzyon katsayılarını hesapladık. Sıcaklığa bağlı difüzyon katsayıları değişimi grafiği aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 6.10 300K-1105K sıcaklık değerleri arasında Mg ve Bi iyonları için sıcaklığa bağlı olarak difüzyon katsayılarının değişimi grafiği.

Bu grafik de bize 900K sıcaklığına kadar hem Mg hem Bi iyonları için difüzyonun neredeyse olmadığını yani yaklaşık sıfır olduğunu, 900K de ise Mg iyonları için bir difüzyon olurken Bi atomlarının hala difüze olmadığını, 1100K' e doğru her iki iyonun da belli bir difüzyon değerine sahip olduğunu göstermektedir. 1105K yani sistemin erime sıcaklığında her iki iyonun da difüzyona uğradığını bize göstermektedir. Ayrıca bizim çalışmamız sonucu Mg iyonu için 1105K de bulduğumuz difüzyon katsayısı  $2.6 \times 10^{-9} m^2/s$  değeri daha önce deneysel olarak hesaplanmış olan  $2.7 \times 10^{-9} m^2/s$  değeri (Howells vd.,1999) ile oldukça yakındır.

Bu sistemin diğer bir zorluğu, erime sıcaklığı ile süperiyonik faz geçiş sıcaklığının birbirine çok yakın olmasıdır. Yaptığımız simülasyonda sıcaklık dalgalanmalarından dolayı kritik sıcaklıkları tahmin etmemiz oldukça zor olmaktadır bundan dolayı bu çalışmada elde ettiğimiz potansiyel,  $Mg_3Bi_2$ ' un bazı yapısal ve transport özelliklerini her ne kadar beklendiği gibi veriyor görünse de, bu tür sistemlerde faz geçişlerini incelemek için moleküler dinamik simülasyonu NPT topluluğunda yapmak gerekir.

**KAYNAKLAR**

- Ahlrichs, R. Penco ve G. Scoles (1977), Chem. Phys. 19, 119.
- Alder, B.J. ve Wainwright, T.E. (1959), "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method", J. Chem. Phys. 31, 459-466.
- Allen, M.P. ve Tildesley, D.J.(1991), Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford.
- Ashurst, W.T. ve Hoover, W.G. (1973), "Argon Shear Viscosity via a Lennard-Jones Potential with Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics" Phys. Rev. Lett., 31, 206-208.
- Aziz, R.A. ve Tokay, W. (1975), Mol. Phys. 30, 857.
- Barker, J.A. vd. (1974), J. Chem. Phys., 61, 3081.
- Barker, J.A. ve Pompe, A. (1968), Australian J. Chem. 21, 1683.
- Barnes, A.C., Guo, C. ve Howells, W.S. (1994), J. Phys: Condens. Matter, 6, L467-L471.
- Beeman, D. (1976), "Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations", J. Comp. Phys. 20, 130-139.
- Bohr, N. (1948), Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat.- Fys. Medd. 18, 144.
- Born, M. ve Mayer, J.E. (1932), Zs. f. Phys. 75, 1.
- Brinkman, J.A. (1954), J. Appl. Phys. 25, 961.
- Buckingham, R. A. (1961), J. Plan. Space Sci. 3, 205.
- Buckingham, R.A. (1938), Proc. Roy. Soc. (London) A 168, 264.
- Faxon, R.C.(1996), PhD Thesis, Syracuse University.
- Galasso, F.S. (1970), Structure and properties of inorganic solids, Pergaman Pres Inc., Oxford, 157-158.
- Gosling, E.M., McDonald, I.R. ve Singer, K. (1973), "On the Calculation by Molecular Dynamics of the Shear Viscosity of a Simple Fluid" Mol. Phys., 26, 1475-1484.
- Günay, S. D., Kayadibi, F., Akdere, Ü. ve Taşseven, Ç. (2009), Balkan Physics Letters, 15, 151013.
- Haile, J. M. (1997), Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods, John Wiley & Sons, Clemson, South Carolina.
- Hanley, H.J.M ve Klein, M. (1972), J. Phys. Chem. 76, 1743.
- Hockney, R.M. ve Eastwood, J.W.(1981), Computer Simulation Using Particles, McGraw.Hill, New York.
- Howells, W.S., Barnes, A.C., Hamilton, M. (1999), "Quasielastic neutron scattering and the dynamics of  $Mg^{+2}$  in the fast ion and liquid phases of  $Mg_3Bi_2$ ", Physica B, 266, 97-99.
- Hungtington, H.B. (1958), Solid State Phys. 7, 213.
- Kaplan, I.G. (1986), Theory of Molecular Interactions, Elsevier, Amsterdam.

- Kaplan, I.G. (2006), *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, John Wiley & Sons, England.
- Karr, S. ve Konowalow, D.D. (1964), *Nuovo Cimento* 34, 205.
- Keen D.A. (2002), “Disordering phenomena in superionic conductors”, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, R819–R857.
- Kihara, T. (1964), *Adv. Chem. Phys.* 5, 147.
- Kittel, C., (1986), *Introduction to Solid State Physics*, 6 th ed., John Wiley&Sons, New York.
- Klein, M., ve Hanley, H.J.M. (1970), *J. Chem. Phys.* 53, 4722.
- Kobashi, K. ve Kihara, T. (1980), *J. Chem. Phys.* 72, 378.
- Lees, A.W. ve Edwards, S.F. (1972), “The Computer Study of Transport Processes under Extreme Conditions” *J. Phys. C*, 5, 1921-1929.
- Lennard-Jones, J.E. (1924).*Proc. Roy. Soc. (London) A* 106, 463.
- Maitland, G.C. ve Smith, E.B. (1973), *Chem. Phys. Lett.* 22, 443.
- Mason, E. A. ve Schamp, H.W. (1958), *Ann. Phys. (USA)* 4, 233.
- Metropolis, N. ve Ulam, S. (1949),. *The Monte Carlo method. J. Am. stat. Ass.*, 44, 335-41.
- Morse, P.M. (1929), *Phys. Rev.* 34, 57.
- Nain, V.P.S., Aziz, R.A., Jain, P.C. ve Saxena (1976), S.C., *J. Chem. Phys.* 65, 3242.
- [Pauling, L.](#) (1932), “The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms”, [J. Am. Chem. Soc.](#) 54 (9): 3570–3582.
- Perrin J. (1909), *Annales de Chimie et de Physique*, 18, 1.
- Perstin, A.J. ve Kitaigorodsky, A.I. (1987), *The Atom–Atom Potential Method. Applications to Organic Molecular Solids*, Springer–Verlag, Berlin.
- Refson, K. (2000), *Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers.*, *Computer Physics Communications*, 126(3):309-328.
- Schnepp O. (1969), *Adv. Atom. Molec. Phys.* 5, 155.
- Shimoji, M., (1977), *Liquid Metals*, Academic Pres, London.
- Tessman, J.R., Kahn, A.H. ve Shockley, W. (1953), *Phys. Rev.* 92, 890.
- [Vashishta](#), P. ve [Rahman](#), A. (1978), “Ionic Motion in  $\alpha$ -AgI”, *Phys. Rev. Lett.* 40, 1337-1340.
- Verlet, L. (1967), “Computer ‘experiments’ on classical fluids. 1. thermodynamical properties of lennard-jones molecules”, *Phys. Rev.* 165, 201-214.
- Von Neumann, J. ve Ulam, S. (1945), *Random ergodic theorems*, *Bull. Am. math. Soc.* 51, (9), 660.
- Wijs, W.A. de, Pastore, G., Selloni, A., Lugt ve W. van der (1996), “First-principles molecular dynamics simulation of liquid  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 1879-1896.
- Wyckoff, R.W.G. (1964), *Crystal Structures*, Vol. II John Wiley & Sons, New York, London





**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	09.06.1984	
Doğum yeri	Şavşat/Artvin	
Lise	1997-2001	Beşikdüzü Anadolu Öğretmen Lisesi
Lisans	2001-2006	Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı

**Çalıştığı kurumlar**

2008-2009	Hava Harp Akademisi
2009-Devam ediyor	KOÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi