T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI METAL YAKITLI PİLLER İÇİN ADAY ELEKTROLİTLERİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Yenal AYDIN

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN

Haziran, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI METAL YAKITLI PİLLER İÇİN ADAY ELEKTROLİTLERİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Yenal AYDIN tarafından hazırlanan tez çalışması 29.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Devrim YAZICI, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Birtan KAVANOZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. İdris A. GÜMÜŞ, Üye
Maltepe Üniversitesi _____

Prof. Dr. Nevin KALKAN, Üye
İstanbul Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Sıvı Metal Yakıtlı Piller için Aday Elektrolitlerin Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Yenal AYDIN

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2018-3424 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme,

biricik eşim

ve kızıma,

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince, başta doktora çalışmalarıma tekrardan dönmeme vesile olan uzman fizikçi Güzide ÜNLÜ ve Prof. Dr. İdris Adnan GÜMÜŞ hocalarıma teşekkür ederim.

Doktora tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalar süresince hoşgörüsü, anlayışlı, yardımsever, öğretici halleri ve zaman mefhumu gözetmeksizin vermiş olduğu desteklerinden dolayı danışman hocam Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN'e teşekkür ederim.

Yıldız Teknik Üniversitesi bilgisayarlı hesaplamalı fizik laboratuvarında simülasyon çalışmalarındaki kurulum ve yönlendirmeleri için, Doç. Dr. Seçkin Dündar GÜNAY'a, Tez İzleme Komitesi üyesi Doç. Dr. Birtan KAVANOZ'a, Dr. Ünsal AKDERE'ye, bilgisayar çizim kodlarındaki yardımları için fizik bölümü doktora öğrencisi Cem UĞUZ'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Bu zamana kadarki eğitim sürecimde, hiçbir esirgeme yapmadan tüm fedakarlığı gösteren anneme ve babama ayrıca doktora çalışmalarım süresince, normal yaşantılarında bazı kısıtlanmalara rağmen sabır, hoşgörü, yardım ve motivasyon desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen eşim Neslihan AYDIN'a, kızım Simay AYDIN'a ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim.

Yenal AYDIN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ xi
ŞEKİL LİSTESİ xii
TABLO LİSTESİ xvi
ÖZET xvii
ABSTRACT xix
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti ... 1
1.2 Tezin Amacı ... 6
1.3 Orjinal Katkı ... 6
2 MOLEKÜLER DİNAMİK 8
2.1 Moleküler Dinamik Simülasyon ... 8
2.2 Simülasyon Algoritmaları ... 12
2.2.1 Verlet Algoritması ... 14
2.2.2 Zıplayan Kurbağa (Leap-Frog) Algoritması ... 15
2.2.3 Beeman Algoritması ... 15
3 POTANSİYEL ÇEŞİTLERİ 18
3.1 Atomlar Arası Etkileşim Potansiyelleri ... 18
3.1.1 Potansiyele Kuantum Mekaniksel Yaklaşım ... 19
3.1.2 Potansiyele Klasik Yaklaşım ... 23
3.2 Çift Potansiyeller ... 24
3.2.1 Katı / Yumuşak Küre Potansiyeli ... 25
3.2.2 Lennard – Jones Potansiyeli ... 26
3.2.3 Morse Potansiyeli ... 28
3.2.4 Buckingham Potansiyeli ... 29
3.2.5 Tersoff Potansiyeli ... 29
3.2.6 Coulomb Potansiyeli ... 31
3.3 Çift Potansiyelde Kesme Mesafesi (Cut-off) ... 31
4 PİLLER 33
4.1 Pillerin Tarihçesi ... 33
4.2 Elektrokimyasal Piller ... 40

4.2.1 Birincil (Primer) Piller 40
4.2.2 İkincil (Sekonder) Piller 40
4.3 Yakıt Pilleri 42
4.4 Güneş Pilleri (GP) 46
4.5 Sıvı Metal Piller (SMP) 47
4.5.1 Sıvı Metal Pillerde Pil Performansı 52
4.5.2 Kullanılan Bazı SMP Hücreleri 53
4.5.3 Sıvı Metal Pil (SMP) Yapısı 54
4.5.4 Sıvı Metal Pillerde Isı Yönetimi 56
5 SIVI METAL PİLLER İÇİN ADAY ELEKTROLİTLERİN ARAŞTIRILMASI 59
5.1 Simülasyon Yöntemi 59
5.2 Malzemenin Mekaniksel Özellikleri 63
5.2.1 Bulk Modülü 63
5.2.2 Kesme (Shear) Modülü 63
5.2.3 Young Modülü 64
5.3 Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF) 65
5.4 Ortalama Kare Yerdeğiştirme (MSD) 69
5.5 Termodinamik Özellikler 71
5.5.1 Lineer Termal Genleşme 71
5.5.2 Isı Kapasitesi 73
5.6 $Mg3N2$ (Magnezyum Nitrür) Temel Özellikleri 75
5.6.1 Potansiyel Seçimi 77
5.6.2 Yapılan Simülasyon Çalışmaları 79
5.7 $Mg3P2$ (Magnezyum Fosfit)'in Temel Özellikleri 128
5.7.1 $Mg3P2$ için Simülasyon Çalışmaları 131
5.7.2 $Mg3P2$ için Statik Yapı ve Difüzyon 132
5.7.3 $Mg3P2$ için Termal Analizler 142
6 SONUÇ VE ÖNERİLER 147
KAYNAKÇA 151
EK-A SİMÜLASYON DOSYALARI 156
EK-B PİL TERMODİNAMİĞİ BAĞINTILARI 169
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 170

SİMGE LİSTESİ

I	Akım
η	Akım Yoğunluğu
A	Anizotropi Faktörü
k	Arrhenius Oran Sabiti
$\vec{r}$	Atomik Konum Vektörü
E_a	Aktivasyon Enerjisi
Q	Alınan / Verilen Isı
Z	Atom numarası
P	Basınç
k_B	Boltzman Sabiti
ε_0	Boşluğun Geçirgenlik Katsayısı
ΔL	Boyca Uzama Değişimi
θ	Bragg Saçılma Açısı
$\vec{R}$	Çekirdek Konum Vektörü
λ	Dalga Boyu
Ψ	Dalga Fonksiyonu
D	Difüzyon Katsayısı
d	Düzlemler arası Uzaklık
C_{ij}	Elastik Sabitler
W_{elk}	Elektriksel Yapılan İş
ΔH	Entalpi Değişimi
ΔS	Entropi Değişimi
T_m	Erime Noktası
$\xi_{\alpha\beta}$	Etkin Koordinasyon Fonksiyonu
$\tau, \alpha, \acute{\alpha}$	Faz Yapıları
G_0	Gibbs Serbest enerji
$\in$	Gerinim
V	Hacim
$\hat{H}$	Hamilton Operatörü
G_H	Hill Yöntemi ile Kesme Modülü
κ	Isıl İletkenlik Katsayısı

t_i	i. Atomun İyon Transfer Sayısı
w_i	i. Bileşenin Kütlesel Kesri
m_i	i. Parçacığın kütlesi
$\overrightarrow{\vartheta_i}$	i. Parçacığın Hız Vektörü
$\overrightarrow{f_i}$	i. Parçacık Üzerine Etkiyen Kuvvet
q_i	i. Parçacığın Elektriksel Yükü
L_0	İlk Boy
a	İvme
Z_i	İyon Yükü
O	Kesme Hatası
r_c	Kesme Yarıçapı
K	Kinetik Enerji
$\hat{T}$	Kinetik Enerji Operatörü
δ	Kronecker Delta Fonksiyonu
ε	Lennard-Jones Enerji Parametresi
σ	Lennard-Jones Konum Parametresi
$(h\ k\ l)$	Miller İndisleri
T	Mutlak Sıcaklık
β, s	Morse Potansiyel Parametreleri
$\sigma(w)$	Optik İletkenlik
a	Örgü Sabiti
Φ	Potansiyel Enerji
$\hat{\varphi}$	Potansiyel Enerji Operatörü
$\hbar$	Planck Sabiti
$g_{ij}(r)$	Radyal Dağılım Fonksiyonu
G_R	Reuss Yöntemi ile Kesme Modülü
C_P	Sabit Basınçta Isı Kapasitesi
C_V	Sabit Hacimde Isı Kapasitesi
n	Simülasyon Adım Sayısı
Δt	Simülasyon Zaman Adım Aralığı
n_x	Tepkimeye Giren X Malzemesinin İndirgenme veya Yükseltgenme Miktarı
E_{th}	Termonötral Potansiyel Enerji
$R_{\alpha\beta}, \alpha, \beta$	Tersoff Potansiyel Parametreleri

E	Toplam Enerji
N	Toplam Parçacık Sayısı
η	Viskozite Katsayısı
ρ	Yoğunluk
Y	Young Modülü
G_V	Voight Yöntemi ile Kesme Modülü
t	Zaman
ZT	Zenit Faktörü

KISALTMA LİSTESİ

AAP	Atomlar Arası Potansiyel
BC	Buckingham Potansiyeli
DCS	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
eV	Elektron-Volt
GP	Güneş Pilleri
LJ	Lennard-Jones Potansiyeli
LMB	Liquid Metal Battery
MC	Monte Carlo
MD	Moleküler Dinamik
MDS	Moleküler Dinamik Simülasyon
MSD	Ortalama Kare Yerdeğiştirme
RDF	Radyal Dağılım Fonksiyonu
SMP	Sıvı Metal Pil
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X Işınları Diffrakrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Moleküler simülasyonun sınıflandırılması 9
Şekil 2.2 Deney ve teori arasındaki simülasyon köprüsü.....9
Şekil 2.3 Moleküler dinamik simülasyon akış diyagramı.....12
Şekil 3.1 Çekirdek ve elektronun klasik olarak betimlenmesi.....20
Şekil 3.2 a) İkili etkileşim b) Çoklu etkileşim temsili gösterimi.....24
Şekil 3.3 Çift etkileşim potansiyeli temsili grafiği.....25
Şekil 3.4 a) Katı küre, b) Yumuşak küre temsili potansiyel grafikleri.....26
Şekil 3.5 Lennard-Jones potansiyeli temsili grafiği 27
Şekil 3.6 Buckingham potansiyeli temsili grafiği.....29
Şekil 4.1 Bağdat pili [37].....34
Şekil 4.2 En basit pil hücresi.....35
Şekil 4.3 Yakıt hücresinin temel çalışma prensibi [47] 43
Şekil 4.4 Yakıt hücresi anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ve çalışma prensibi.....45
Şekil 4.5 Sıvı metal pillerin a) deşarj ve b) şarj durumu 48
Şekil 5.1 Katıların esnekliği ve modüller.....65
Şekil 5.2 Radyal dağılım fonksiyonu ve en yakın komşu atom mesafeleri arasındaki ilişkinin şematik gösterimi 67
Şekil 5.3 Katı, sıvı ve gaz fazları için radyal dağılım fonksiyonun temsili gösterimi.....68
Şekil 5.4 Sıvı faz için ortalama kare yerdeğiştimenin temsili gösterimi.....70
Şekil 5.5 Lineer termal genleşmenin temsili gösterimi.....72
Şekil 5.6 Katı fazda uzunluk ve sıcaklık arasındaki ilişki.....72
Şekil 5.7 Silikon ve Bakır elementleri için sabit hacimde ısı kapasitesi ile Dulong ve Petit yasası arasındaki ilişki [71].....75
Şekil 5.8 $Mg3N2$ birim hücresinin kübik antibiksbayt yapısı [11].....75
Şekil 5.9 Lennard-Jones potansiyeli çalışmasında 300 K sıcaklıkta $Mg3N2$ için radyal dağılım fonksiyonu.....83
Şekil 5.10 Lennard-Jones model potansiyelinde 300 K için Mg ve N atomlarının ortalama kare yerdeğiştirmeleri ve anlık atomik görüntüleri.....84
Şekil 5.11 Lennard-Jones model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarında $Mg - N$ atomları için radyal dağılım fonksiyonları.....86

Şekil 5.12 Lennard-Jones model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarında $Mg-Mg$ radyal dağılım fonksiyonları 87

Şekil 5.13 Lennard-Jones model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarında $N-N$ radyal dağılım fonksiyonları.....88

Şekil 5.14 Lennard-Jones model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarında Mg (düz çizgi), N (kesikli çizgi) iyonlarının msd grafikleri.....89

Şekil 5.15 Lennard-Jones model potansiyelinde $Mg3N2$'nin sıcaklığa bağlı öz difüzyon katsayıları.....90

Şekil 5.16 Lennard-Jones model potansiyelinde $Mg3N2$ için difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı Arrhenius grafiği.....92

Şekil 5.17 Lennard-Jones model potansiyelinde $Mg3N2$ için a) toplam enerji E'nin b) potansiyel enerji Φ'nin sıcaklığa bağlı değişimi 93

Şekil 5.18 Lennard-Jones model potansiyelinde $Mg3N2$'nin ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi 94

Şekil 5.19 Lennard-Jones model potansiyelinde $Mg3N2$'nin örgü sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi 95

Şekil 5.20 Lennard-Jones model potansiyelinde $Mg3N2$'nin sıcaklığa bağlı termal genleşme katsayısı 96

Şekil 5.21 NVE simülasyonunda Buckingham potansiyel modelinde $Mg3N2$'nin enerji minimizasyonu.....100

Şekil 5.22 NVE simülasyonunda Buckingham potansiyel modelinde $Mg3N2$'nin 300 K için, MD adımlarına göre sıcaklık dalgalanması.....101

Şekil 5.23 NVE simülasyonunda Buckingham potansiyel modelinde $Mg3N2$'nin 300 K için, toplam enerjinin zamanla değişimi 101

Şekil 5.24 $Mg3N2$'nin XRD analizi (saçılma yoğunluğunun Bragg açısına (birimi derece) göre değişimi) 103

Şekil 5.25 Buckingham model potansiyelinde $Mg3N2$'nin 300 K sıcaklıkta radyal dağılım fonksiyonu ve en yakın komşu atom mesafeleri 104

Şekil 5.26 Buckingham potansiyel modelinde sırası ile $N-N$, $Mg-N$ ve $Mg-Mg$ iyonlarının 300 K'de $gij(r)$ eğrileri ve koordinasyon sayıları....105

Şekil 5.27 Buckingham model potansiyelinde 300 K için Mg ve N iyonlarının ortalama kare yer değiştirmeleri.....105

Şekil 5.28 Buckingham model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1800) K sıcaklıklarında $Mg-N$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonu grafikleri.....107

Şekil 5.29 Buckingham model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1800) K sıcaklıklarında $Mg-Mg$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonu grafikleri.....109

Şekil 5.30 Buckingham model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1800) K sıcaklıklarında $N-N$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonu grafikleri 110

Şekil 5.31 Buckingham model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800-1850-2500) K için Mg (düz çizgi) ve N (kesikli çizgi) iyonlarının ortalama kare yerdeğiştirme grafikleri 111

Şekil 5.32 Buckingham potansiyel modelinde $Mg3N2$ için sıcaklığa bağlı öz difüzyon katsayıları.....112

Şekil 5.33 Buckingham model potansiyelinde $Mg3N2$için Arrhenius grafiği 113

Şekil 5.34 Buckingham potansiyel modelinde $Mg3N2$'nin a) toplam enerji E'nin, b)potansiyel enerjinin Φ'nin sıcaklığa bağlı değişimi 115

Şekil 5.35 $Mg3N2$'nin Buckingham potansiyel modelinde sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi.....116

Şekil 5.36 $Mg3N2$'nin Buckingham potansiyel modelinde sıcaklığa bağlı örgü sabitinin değişimi.....117

Şekil 5.37 $Mg3N2$'nin Buckingham potansiyel modelinde termal genleşme katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi.....118

Şekil 5.38 $Mg3N2$'nin Buckingham potansiyel modelinde termal iletkenlik katsayısının sıcaklığa göre değişimi 119

Şekil 5.39 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde (300-800-1500-1800) K sıcaklıklarda $Mg-N$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırması 123

Şekil 5.40 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde (300-800-1500-1800) K sıcaklıklarda $Mg-Mg$ ve $N-N$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırması.....125

Şekil 5.41 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarda Mg iyonlarının ortalama kare yer değiştirme grafiklerinin karşılaştırması 126

Şekil 5.42 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarda N iyonlarının ortalama kare yer değiştirme grafiklerinin karşılaştırması 127

Şekil 5.43 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde toplam enerji ve potansiyel enerji grafiklerinin sıcaklığa bağlı karşılaştırması 128

Şekil 5.44 $Mg3P2$ kübik antibiksbayt yapıda örgü düzeni [13] 130

Şekil 5.45 NVE ortamında $Mg3P2$ için enerji minimizasyonu.....133

Şekil 5.46 $Mg3P2$ için NVE simülasyon adımlarında sıcaklık dalgalanması 133

Şekil 5.47 $Mg3P2$ için NVE simülasyon adımlarında toplam enerjinin değişimi 134

Şekil 5.48 $Mg3P2$ için XRD analizi 135

Şekil 5.49 $Mg3P2$ 300 K için radyal dağılım fonksiyonu ve en yakın komşu atom mesafeleri 136

Şekil 5.50 $Mg3P2$ 300 K için koordinasyon sayıları ve $gij(r)$ eğrileri 136

Şekil 5.51 Çeşitli sıcaklıklarda (300-900-1050-1200) K için Mg ve P iyonlarının radyal dağılım fonksiyonu.....138

Şekil 5.52 Çeşitli sıcaklıklarda (300-900-1050-1200) K ortalama kare yerdeğiştirme mesafeleri ve anlık atomik görüntüler (Mg düz, P kesikli çizgi).....139

Şekil 5.53 $Mg3P2$ için sıcaklığa bağlı öz difüzyon katsayıları 140

Şekil 5.54 $Mg3P2$ için Arrhenius grafiği 141

Şekil 5.55 $Mg3P2$ toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi 142

Şekil 5.56 $Mg3P2$'nin sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiği 143

Şekil 5.57 $Mg3P2$ için sıcaklığa bağlı örgü sabitinin değişimi.....144

Şekil 5.58 $Mg3P2$ için sıcaklığa bağlı termal genleşme katsayısı 145

Şekil 5.59 $Mg3P2$ için ısıl iletkenlik katsayısının sıcaklık ile değişimi.....145

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Lennard-Jones indirgenmiş birimler.....28
Tablo 4.1 Pillerin tarihsel gelişimi.....35
Tablo 4.2 Birincil ve ikincil pillerin karşılaştırması 40
Tablo 4.3 Li-İyon pillerinin avantaj ve dezavantajları.....41
Tablo 4.4 Yakıt pillerinin avantaj-dezavantajları 45
Tablo 4.5 Bazı elektrolit malzemelerin ortam sıcaklığında iletkenlikleri 52
Tablo 5.1 Mg_3N_2 kristali Wyckoff notasyonuna göre kullanılacak parametreler 76
Tablo 5.2 UFF LJ potansiyel parametreleri 78
Tablo 5.3 Mg_3N_2 GULP'ta hesaplanan LJ potansiyel parametreleri 81
Tablo 5.4 Mg_3N_2 LJ potansiyelinde MOLDY ve GULP simülasyon parametreleri82
Tablo 5.5 LJ potansiyel modelinde en yakın komşu atom mesafeleri 83
Tablo 5.6 Mg_3N_2 için BC potansiyelinde GULP'ta potansiyel parametreleri 98
Tablo 5.7 Mg_3N_2 için BC potansiyelinde MOLDY için potansiyel parametreleri .98
Tablo 5.8 BC potansiyelinde MOLDY ve GULP simülasyon parametreleri 99
Tablo 5.9 BC potansiyelinde 300 K Mg_3N_2 en yakın komşu atom mesafeleri ...104
Tablo 5.10 LJ ve BC potansiyel modelleri için simülasyon şartları 120
Tablo 5.11 LJ ve BC potansiyellerinde en yakın komşu atom mesafeleri.....120
Tablo 5.12 LJ ve BC potansiyellerinde örgü ve modüllerin karşılaştırması.....121
Tablo 5.13 Mg_3P_2 kristali Wyckoff için kullanılacak parametreler.....130
Tablo 5.14 Mg_3P_2 BC potansiyelinde MOLDY için potansiyel parametreleri 131
Tablo 5.15 Mg_3P_2 için GULP'tan elde edilen mekanik özellikler 132
Tablo 5.16 Mg_3P_2 için simülasyon şartları 137

ÖZET

Sıvı Metal Yakıtlı Piller için Aday Elektrolitlerin Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi

Yenal AYDIN

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN

Fosil yakıtlara alternatif olan güneş ve rüzgar enerjisinin yanı sıra, enerji depolama, küresel enerji sorununa etkin çözümler aranmasında kilit rol oynamaktadır. Bilindiği gibi günümüzde lityum iyon piller bu alanda birçok yeni teknolojinin doğmasına yol açmıştır. Ancak yine de kısa ömür, aşırı ısınma ve verimlilik gibi çözülmesi gereken önemli sorunlar vardır. Son zamanlarda geliştirilen sıvı metal pil (LMB) teknolojisi, geleneksel Li-ion pillere alternatif arayışında umut verici bir çözüm gibi görünmektedir. Sıvı metal piller (LMBs), elektrot katmanları olarak magnezyum ve antimonun karışmaz sıvı hallerini ve orta katmanda iyonik olarak iletken elektrolit olarak erimiş tuzu içerir. Düşük termal iletkenliğe sahip yüksek performanslı bir termoelektrik malzeme olarak potansiyel teknolojik ve endüstriyel uygulamaları nedeniyle Magnezyum piniktitler Mg_3X_2 (X=N,P,As,Sb,Bi), sıvı metal pillerin bir bileşeni olarak potansiyel adaylar olabilir. Teknolojik ve endüstriyel önemlerine rağmen, magnezyum piniktitlerin temel özellikleri literatürde çok az çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında, Magnezyum nitrür Mg_3N_2 ve Magnezyum fosfit Mg_3P_2'nin yapısal, termal ve iyonik taşınım özelliklerini geniş bir sıcaklık aralığında katı ve sıvı fazda

klasik bilgisayar simülasyon yöntemi ile sistematik olarak araştırdık. Bunu yapmak için, ilk önce katı ve sıvı fazlarda interiyonik etkileşimleri modellemede her sistem için yeni yarı deneysel potansiyel geliştirdik. Bu çalışma, malzemelerin katı ve sıvı formlarına dayalı uygulamalar alanında fonksiyonel malzemelerin araştırılmasında termofiziksel özelliklerin ayarlanması için faydalı olacaktır. Ayrıca sonuçlar, yapısal, termal ve iyonik difüzyon hakkındaki bilgilerimizi genişletirken, gelecekte yapılacak teorik çalışmalar için yeni, geliştirilmiş çift etkileşim potansiyeli sağlar. Yakın gelecekte bu malzemelerin termal iletkenliğini çalışmayı ve magnezyum piniktitleri kullanarak pil simülasyonu yapmayı planlamaktayız.

Anahtar Kelimeler: Moleküler dinamik simülasyon, sıvı metal piller, magnezyum piniktitler, magnezyum nitrür, magnezyum fosfit.

ABSTRACT

Investigation of Candidates Electrolytes for Liquid Metal Batteries from Molecular Dynamics Simulation

Yenal AYDIN

Department of Physics

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN

Beside the solar and wind-power as being alternatives to the fossil fuels, the energy storage plays the key role in searching for effective solutions to the global energy problem. As is known, today lithium-ion batteries have led to many new technologies in this field. However, there are still important issues to be resolved such as short lifetimes, overheating and efficiency. Recently developed liquid metal battery (LMB) technology seems to be a promising solution in searching for alternatives to traditional Li-ion batteries. A LMB contains immiscible liquid states of magnesium and antimony as electrode layers, and molten salt as the ionically conductive electrolyte in the middle layer. Due to their potential technological and industrial applications as a high-performance thermoelectric material with a low thermal conductivity Magnesium pnictides Mg_3X_2 $(X = N, P, As, Sb, Bi)$ could be potential candidates as a component of liquid metal batteries. Notwithstanding their technological and industrial importance, the fundamental properties of magnesium pnictides are barely studied in literature. In this thesis, we have

systematically investigated the structural, thermal and ionic transport properties of Magnesium nitride (Mg_3N_2) and Magnesium phosphite (Mg_3P_2) within a wide range of temperature at solid and liquid phase by means of classical computer simulation method. To do so, we have first developed new semi-empirical potential for each system to model the interionic interactions at solid and liquid phases. The present work will be beneficial in order to adjust the thermophysical properties in searching functional materials in the area of applications based on solid and liquid forms of the materials. Furthermore, the results extend our knowledge on the structural, thermal and ionic diffusion, and provides a newly developed pairwise potential for the future theoretical studies. In the near future, we plan to study the thermal conductivity of these materials and simulate batteries using magnesium pnictides.

Keywords: Molecular dynamics simulation, liquid metal batteries, magnesium pnictides, magnesium nitride, magnesium phosphide.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda dünyada baş gösteren enerji krizi sebebi ile enerjinin depolanması ve tekrar kullanılması büyük önem kazanmıştır. Enerjinin depolanması ve tekrar kullanılmasında sıvı metal pil teknolojisi gelecekte enerji krizine destek olabilecek alternatif bir çözüm gibi durmaktadır. Her ne kadar yenilenebilir enerji kaynakları gündemi çok fazla meşgul etse de kısıtlı, kesikli ve de verimlerinin henüz istenilen seviyeye ulaşamaması sebebi ile alternatif enerji dünyasında başka teknolojilere ihtiyaç olduğu ortaya çıkmaktadır. Sıvı metal piller basitçe, erime sıcaklığı noktasında birbirine karışmayan yoğunlukları birbirinden farklı üç katmandan oluşan kendi aralarında enerji alış verişi olabildiği enerji üreten enerji depolama aygıtları olarak görülebilir. Magnezyum piniktitler termo elektrik opto elektronik, mekanik özellikleri bakımından sıvı metal pillerde gerek elektrot gerekse eloktrolit olmaya adaylardır. Bu tez çalışmasında Magnezyum piniktit grubundan olan magnezyum nitrür ve magnezyum fosfitin moleküler dinamik simülasyon yardımı ile yapı, iyonik hareketlilik, enerji analizleri, ısıl iletkenlik, termal genleşme, ergime noktası gibi fiziksel, dinamik ve termodinamik özellikleri araştırılırken bu malzemeler için daha önce literatürde çalışılmamış olan atomlar arası potansiyel parametreleri de geliştirilmiştir.

Malzeme ile ilgili diğer literatür çalışmalarına bakılacak olursa; Fizikokimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli teknoloji ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan, yarı iletken özelliği gösteren bir malzememedir [1]. Ayrıca Mg_3N_2 genellikle metal ve metal olmayan nitritlerin hazırlanmasında kullanılırken, katalizör olarak silikon nitrit seramikler ve boron nitritlerin sentezlenme işleminde de kullanılır [2-3].

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ile yapılan simülasyon çalışmasında Mg_3N_2 kristalinde C atomları sisteme yüklenerek kristalin magnetik ve elektronik

özellikleri araştırılmıştır [4]. İlgili çalışmada C atomunun yerleştirildiği N atomu kristalde Mg atomuna iki farklı şekilde bağlıdır. C atomunun N_1 ve N_2 atomlarının yerine geçme durumuna göre malzemenin elektronik durumu değişirken magnetik momentinde bir değişiklik görülmemiştir. Magnezyum piniktitler Mg_3X_2 $(X = N, P, As, Sb, Bi)$ [67] ve toprak alkali nitritler M_3N_2'nin $(M = Mg, Be, Ca)$ optoelektronik uygulamaları, yapısal, elektronik ve termoelektrik özellikleri bakımından literatürde yoğunluk fonksiyonu teorisi ile çalışılmış ve aşağıdaki bulgular elde edilmiştir [5].

- Magnezyum piniktitlerin sıcaklığa bağlı olarak 2 tip kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bunlar hcp (hekzagonal sıkı paket) ve bcc (hacim merkezli kübik) yapılardır.
- Faz geçişlerinin hangi sıcaklık aralığında olduğu çalışılmıştır.
- DFT ile optik ve termoelektrik özellikler çalışılmıştır.
- Bulk modülü B (GPa)'nın N elementinden Bi elementine doğru azalma eğiliminde olmasından malzemenin sıkıştırılabilirliğinin, periyodik tabloda 5A grubu için yukarıdan aşağıya doğru inildikçe arttığı görülmüştür.
- Optik iletkenlik σ (w) karşılaştırıldığında, en büyük değer Mg_3P_2 için iken en küçük değer Mg_3N_2 için bulunmuştur.
- Oda sıcaklığında (300 K için) en yüksek Seebeck katsayısı Mg_3P_2 için, en düşük ise Mg_3N_2 için bulunmuştur.
- Termal iletkenlik κ malzemenin ısı transferi ile ilgili bir parametredir. κ'nın azalması ZT'nin artışı ile sonuçlanırken, κ değerindeki azalmanın sebepleri fonon saçılmalarıdır. Düşük sıcaklıklarda (200 K) Mg_3N_2 için termal iletkenlik maksimum iken, Mg_3Bi_2 için minimumdur. Sıcaklık artarken termal iletkenliğin bütün bileşikler için arttığı görülürken, ısı akış artış oranı Mg_3N_2 için en küçük, Mg_3As_2 için ise en fazla olmuştur.
- Yüksek sıcaklıklarda (900 K) Mg_3As_2 için ısıl iletkenlik baskın iken buna karşın Mg_3N_2 için en düşük değeri almıştır.
- Hesaplanan band boşluklarına bakıldığında Mg_3N_2 bileşiği diğerlerine göre daha geniş band boşluğuna sahiptir.

- Magnezyum piniktitlerin görünür ve ultraviyole bölgelerde yüksek soğurma oranlarına sahip oldukları görülmüştür. Soğurmanın N elementinden Bi elementine doğru artış gösterdiği görülmüştür.
- Elektriksel iletkenlik σ, Mg_3N_2 için en yüksek değerde iken tüm diğer bileşikler için de sıcaklık artarken artış gösterdiği görülmüştür.

Son on yılda Mg_3N_2 tozunun hidrojen (H_2) ile tepkimeye girerek $Mg(NH_2)_2$ ve MgH_2 oluşturarak hidrojen depolama özelliği göstermesi depolanma sorunu olan hidrojen teknolojisi için dikkat çekicidir Mg_3N_2 için yapılan diğer çalışmalarda hidrojen depolama özelliği de görülmüştür. Kuantum hesaplamalı (first principle) yöntemler ile kristalin mekanik özellikleri araştırıldığı çalışmada aşağıdaki bulgular bulunmuştur [3,6,7].

- τ ve α yapılarının yanı sıra $Pn\bar{3}m$ uzay grubuna sahip α' yapısı bulunmuştur.
- Bütün faz yapılarının mekanik, dinamik olarak kararlı yapıda oldukları görülmüştür.
- 30 GPa basınç değeri için τ fazından α fazına geçiş görülmüştür.
- Bütün fazlar yarı iletken özellikte olup α, τ ve α' yapıları için sırası ile değerler 1.5, 1.14 ve 0.89 eV olarak bulunmuştur.
- Mekanik özellikleri belirleyen mekanik modüller üç fazda da birbirine yakın iken Young modülünün anizotropisi çok farklı çıkmaktadır. Bu durum yön bağımlılık karakteristiği olduğunu göstermektedir.
- Çalışmada dikkat çekici diğer husus ise H ve H_2 atomlarının Mg_3N_2 ile etkileşimlerine bakılmasıdır. H_2 molekülünün, yüzeyde kolayca H atomlarına ayrışarak Mg_3N_2 içine difüze olduğu 3 yapısal faz içinde (α, τ, α') Mg_3N_2'nin hidrojen tutma özelliği olduğu görülmüştür.

Bir diğer çalışmada Mg_3N_2 kristalinin yüksek basınçlarda faz geçişleri araştırılmış mekanik ve elektronik özellikleri incelenmiştir [8]. İlgili çalışmada yüksek basınçlarda ε, ω, λ, τ ve $\mu - Mg_3N_2$ olmak üzere 5 adet faz geçişi gösterilmiştir.

Biyoenerji alanı adı verilen malzemelere enerji depolanması, malzemenin verdiği tepkileri ölçmek üzere Mg_3N_2 tozuna da uygulanmıştır [9]. İlgili çalışma

sonucunda biyoenerjiye maruz kalan Mg_3N_2 numunesinde X ışınları diffrakrometresi (XRD), diferansiyel tarama kalorimetresi (DCS), termogravimetrik analizler (TGA) sonucunda; 2.24 j/g℃ olan ısı kapasitesinin 5.55 j/g℃ değerine yükseldiği, örgü sabitinin %20, birim hücre hacminin %0.61 arttığı, yoğunluğun %0.60 azaldığı, kristal hacminin 108.05 nm değerden 144.04 nm'ye yükseldiği gösterilerek biyo alanlı enerji ile malzemenin optoelektronik ve katalitik özelliklerinin değiştirilebileceği gösterilmiştir. Buradan hareketle de bu yöntemin kimya ve yarı iletken teknolojilerde kullanılabileceği raporlanmıştır.

Mg_3N_2 kristalinin Li-iyon piller için anot malzemesi olarak kullanılmasında yapılan diğer bir çalışmada aşağıdaki bulgular bulunmuştur [10].

- Teorik Li depolama kapasitesi 1858 mAh/g
- Teorik olarak yapısal ve elektrokimyasal kararlılığı açısından iyi bir anot malzemesidir.
- Yüksek Li-iyon depolama kapasitesi vardır.
- Li iyonlarına karşı difüzyon için malzeme düşük enerji eşik değerine sahiptir.

Mg_3N_2 ve Zn_3N_2 alaşımlarının optik özelliklerinin incelendiği bir doktora tezinde [11] Mg_3N_2 kristalinin yarı iletken aygıtlarda kullanabilmeleri bakımından band genişlikleri ve optik özellikleri araştırılmış ve yarı iletken aygıt teknolojilerindeki önemine vurgu yapılmıştır.

Epitaksiyel büyütme ile Mg_3N_2 kristalinin ince film olarak temel fiziksel özellikleri çalışılmış, 300 K – 900 K arasında kafes sabitinin sıcaklığa bağlı değişimine bakılarak termal genleşme katsayısı α_T~1.20 10^{-5} K^{-1} olarak bulunmuştur. Oda sıcaklığında kristalin optik band genişliği yaklaşık 2.95 eV olarak hesaplanmıştır [12].

Mg_3P_2'nin yüksek basınç altında kararlı yapıları kuantum mekaniksel simülasyon (first principles) ile araştırılmış ve 6 adet kararlı yapı bulunmuştur. Bunlar $Ia\bar{3}$, $C2$/m, $Pbcn$, $R\bar{3}c$, $P\bar{3}m1$ ve $P6_3/mmc$ yapılarıdır [13].

Fizikokimyasal özelliklerinden dolayı Mg_3N_2 ve Mg_3P_2 bileşikleri II ve V. grup elementlerinden oluşmuş yarı iletken teknolojilerinde aynı zamanda da çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek bileşiklerdir. Dahası bu malzemeler optoelektronik ışın yayınlama yarı iletken, ince film malzeme olarak kullanılırken çeliğin rafine işlemlerinde de kullanılmaktadır [10,11]. Sıvı magnezyum antimonid (Mg_3Sb_2), ambipolar elektroliz hücreleri adı verilen enerji depolama sistemlerinde elektrolit olarak kullanılmıştır. Ambipolar pil hücresinde eriyik halde birbirine karışmayan üç katman bulunur. Magnezyum (Mg) ve Antimon (Sb) alt ve üst katmanda elektrot olarak bulunurken ara katmanda iyonik eletkenliği sağlamak için bir elektrolit bulunur. Bu hücrelerin yaklaşık çalışma sıcaklıkları 1000 K olup tüm katmanlar hücre içinde birbirine karışmadan sıvı halde enerji üretimine yardımcı olurlar.

Mg_3P_2 malzemesi endüstriyel ve teknololojik önemine rağmen literatürde çok az çalışılmıştır. Mg_3P_2 endüstride yaygın olarak ilaçlama alanında kullanılmaktadır. Literatürde basınç etkisi ile faz dönüşümleri, yarı iletkenlik özellikleri, kristal yapıda değişimler incelenmiştir [13,14,15]. Literatürde çok az sayıda çalışılmış ve bu alanda boşluklar vardır. Termal ve yapısal özellikleri, iyon geçirgenlik özellikleri ile bu boşlukları doldurmak için fizik grubumuzun daha önceden çalışmadığı piniktit ailesinden Mg_3N_2 ve Mg_3P_2 bu tez çalışmasında yapısal, iyonik geçirgenlik ve termofiziksel özellikleri bakımından incelenmiş ve analiz sonuçları verilmiştir.

Bu tezde ısıl iletkenlik katsayısı eğrisi GULP ile [16] oluşturulmuş ancak ilgili hesaplama amorf malzemeler için geliştirilmiş olduğundan dolayı sonuçların tam olarak doğru olduğundan emin olmamakla birlikte ısıl iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi ve de malzemenin erime sıcaklığından sonra ısıl iletkenlik katsayısının stabil hale gelmesi, fiziksel açıdan bize bu malzemelerin ısıl iletkenliğinin yorumlanması için bir öngörü vermiştir. Ancak ileride yapılacak çalışmalar ile bu değerlerin doğrulanması ve geliştirilmesi gerekmektedir. Daha önceden Yıldız Teknik Üniversitesi bilgisayar hesaplamalı fizik grubumuz tarafından magnezyum piniktit grubundan üç bileşik Mg_3Bi_2 , Mg_3Sb_2 ve Mg_3As_2 katı ve sıvı formları için hiper ağlı zincir teorisi (hypernetted-chain theory) ve moleküler dinamik

simülasyon (MD) çift etkileşim yarı deneysel potansiyel geliştirilmesi ile, yapısal, iyonik geçirgenlik, termofiziksel özellikleri incelenmiştir [17,18,19]. Ayrıca ileride magnezyum piniktitlerin pil teknolojilerinde kullanılmasında tasarım, verim ölçümleri için pil simülasyonu yapılması çalışmaları planlanmaktadır.

Yukarıdaki literatür taramalarında görüleceği üzere malzemenin ağırlıklı olarak enerji depolama, yarı iletken aygıtlarda kullanımı, hidrojen depolama gibi özellikleri çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasında Bölüm 2 boyunca moleküler dinamik simülasyon yöntemi, Bölüm 3 boyunca atomlar arası etkileşim potansiyellerinden, Bölüm 4 boyunca pillerin tarihçesi, pil türleri, pil türlerinden sıvı metal piller, Bölüm 5 boyunca sıvı metal piller için aday elektrolit malzeme olarak magnezyum nitrür (Mg_3N_2) ve magnezyum fosfit (Mg_3P_2) krisital yapı, mekanik, dinamik ve termofiziksel özellikleri bakımından irdelenmiş, Bölüm 6'da bulunan sonuçlar tartışılmış ve gelecek çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Mg_3N_2 ve Mg_3P_2 bileşiklerinin sahip olduğu termoelektrik ve fiziko kimyasal özellikleri bakımından gerek enerji depolama-sıvı metal pil teknoljileri alanında gerekse termoelektrik malzeme teknolojisinde ileride yapılacak uygulamalara ışık tutması için Bölüm 5 boyunca ilgili malzemelerin termofiziksel özellikleri araştırılmıştır.

1.3 Orjinal Katkı

Mg_3N_2 ve Mg_3P_2 malzemeleri için literatürde daha önce çalışılmamış atomlar arası çift etkileşim potansiyel parametreleri geliştirilmiştir. Bu malzemeler için geliştirilen Buckingham çift etkileşim potansiyel parametreleri daha sonra bu alanda yapılacak çalışmalar açısından teorik boşlukların doldurulmasında katkı sağlayacaktır. Diğer yandan ilgili malzemelerin ısıl iletkenlik katsayıları amorf malzemeler için geliştirilmiş yöntem ile hesaplanmıştır. Her ne kadar malzemelerimiz amorf yapıda olmasa bile ısıl iletkenlik eğrisi diğer malzemeler

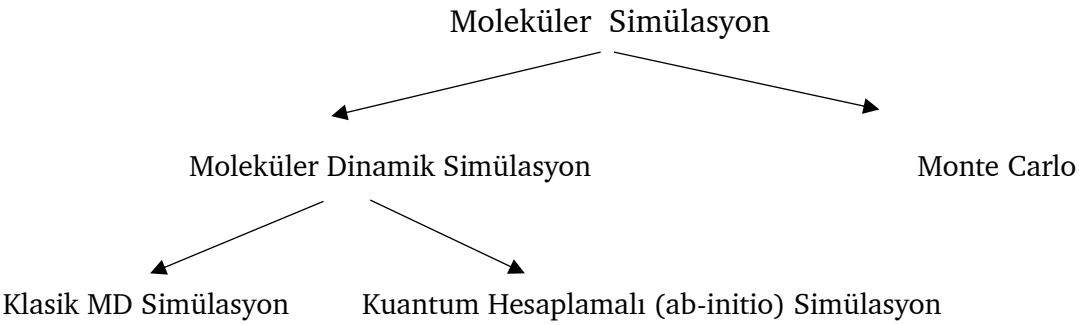
için literatürdeki ısıl iletkenlik fiziksel davranışa uymaktadır ve malzemelerin ısıl iletkenliği hakkında bir ön fikir vermektedir.

2
MOLEKÜLER DİNAMİK

2.1 Moleküler Dinamik Simülasyon

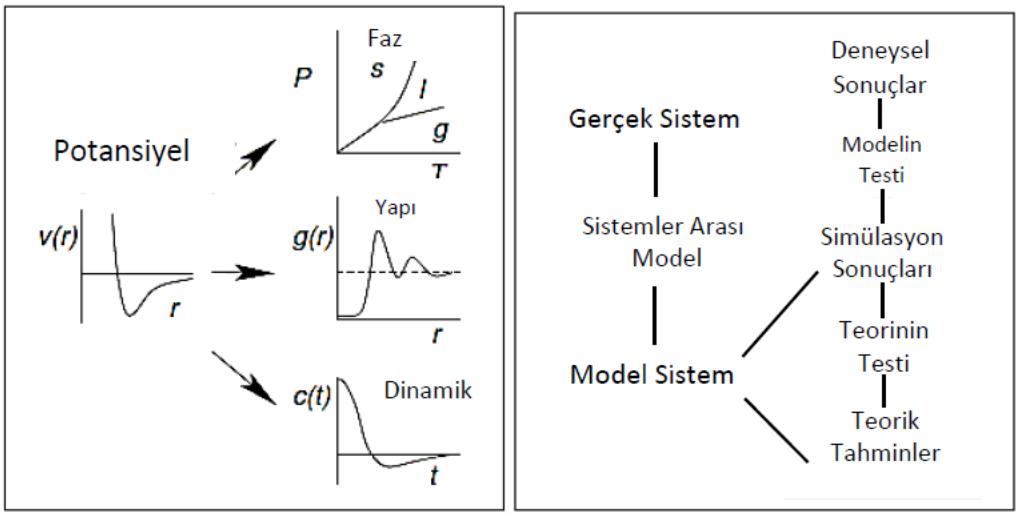
Simülasyon kelime anlamı ile benzetim demektir. Gerçek dünyadaki bir sistemin işleyişinin sanki gerçek dünyada gerçekleşiyormuş gibi zaman içerisindeki durumunun bir nevi taklit edilmesidir. Laboratuvar ortamında fiziksel olarak (yüksek sıcaklık, yüksek basınç gibi) yapılması zor veya tehlikeli olan deneyler, sistemin aynı ortam ve aynı şartlarda benzetimi ile bilgisayar ortamında da yapılabilir.

Literatürde en temel anlamda moleküler simülasyon teknikleri, iki ana başlık altında kategorize edilebilir [20]. Bunlar moleküler dinamik (MD) simülasyon ve Monte Carlo (MC) [21] simülasyonudur. Moleküler dinamik simülasyon da kendi içinde klasik ve kuantum hesaplamalı (ab-initio) [22] olarak ikiye ayrılır [23]. Bu durum Şekil 2.1'de özetlenmiştir. Bu tez çalışmasında simülasyon tekniği olarak klasik moleküler dinamik simülasyon yöntemi kullanılmıştır. Genel anlamda klasik MD simülasyon, sistemin dinamik parametreleri ile ilgilenmesi ile MC simülasyon yönteminden ayrılır. Simülasyon çalışmaları, teori ve deney arasında bağlantı kurarak bir nevi köprü vazifesi görür (Şekil 2.2). Simülasyonlarda genel olarak, ön görülen modelin sonuçlarının karşılaştırılması gerekir. Karşılaştırma işlemi deneysel sonuçlar ile olabileceği gibi kuantum hesaplamalı (ab-initio) adı verilen simülasyon sonuçları ile de olabilir. Deneysel verilerin olmadığı ortamda, ab-initio simülasyon sonuçları ile karşılaştırma yapmak araştırmacılara kolaylık sağlayabilmektedir. Klasik yöntemde, atomların davranışları konum ve momentumlarına bakılarak Newton hareket denklemleri nümerik olarak çözülürken, ab-initio yönteminde atomlar, elektron ve iyonların serbestlik dereceleri ayrı ayrı incelenerek elektron dalga fonksiyonları ile temsil edilen sistemin, schrödinger dalga denklemi çözümü aranır [23].



Şekil 2.1 Moleküler simülasyonun sınıflandırılması

Simülasyon çalışmalarında en temel sınırlayıcı faktörlerin başında, kullanılacak bilgisayarın özellikleri için alt yapı gereksinimleri, program maliyetleri, işlemlerin tamamlanabilmesi ve bu işlemler için geçen zaman gelir. Simülasyon dünyasında her şeyi ile kusursuz bir model yapmak her araştırmacının gönlünden geçen şey olsa da bunun yapılması çoğu zaman imkansızdır ve çalışmanın gereksinimlerine bakılırsa gerek de kalmamaktadır. Temelde fiziksel koşulları sağlaması birçok simülasyon modeli için yeterli görülmektedir.



Şekil 2.2 Deney ve teori arasındaki simülasyon köprüsü

Klasik olarak toplam enerji (E), kinetik enerji (K) ve potansiyel enerji (Φ)'nin toplamı şeklinde yazılabilir;

$$E = K + \Phi \tag{2.1}$$

$$K = \frac{1}{2} m_i \sum_{i=1}^{N} \vec{v}_i . \vec{v}_i \tag{2.2}$$

Denklem 2.2'de, m_i, i. parçacığın kütlesi, N toplam parçacık sayısı, $\vec{v}_i$, i. parçacığın hızıdır.

Fiziksel bakış açısı ile MD simülasyon; uygun başlangıç ve sınır koşulları ile seçilen atomlar arası etkileşme potansiyelinden türetilecek Newton hareket denklemlerinin nümerik integral çözümlerinden N parçacıklı sistemde parçacıkların yörüngelerinin belirlenmesi işlemidir. Klasik MD simülasyonda, hareket denklemleri adım adım çözülür. Herhangi bir atomik sistem, atomlara ait klasik hareket denklemi ile tam olarak tanımlanabilir.

$$m_i \ddot{r}_i = f_i \tag{2.3}$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\partial r_i} \Phi \tag{2.4}$$

Burada m_i, i. parçacığın kütlesi, f_i, i. parçacık üzerine etkiyen kuvvet, r_i, i. parçacığın konumu, Φ parçacıklar arası ise etkileşim potansiyelidir.

Atomlar üzerine etki eden kuvvetin bulunması, hesaplamaların başında gelmektedir. Burada vektörel bir büyüklük skaler korunumlu bir alanın gradyentinden türetilebilir ilkesi yatmakta olup Φ potansiyeli korunumlu bir nicelik olarak kabul edilmektedir (denklem 2.4).

(2.4) denkleminden atomlar üzerinde etkili olan kuvvetin hesaplanması, atomlar arası potansiyel enerjiden elde edilmektedir. Potansiyel enerji ya da sadece potansiyel olarak literatürde geçen $\Phi(r^N)$ konuma bağlı bir büyüklüktür. Burada $r^N = (r_1, r_2, r_3, \ldots . r_N)$ $3N$ adet atomik koordinatı göstermektedir. N atom sayısını göstermektedir. Görüleceği üzere potansiyel fonksiyonu konuma bağlıdır ve serbestlik derecesi bakımından seçilecek koordinat sistemi önemlidir. Küresel koordinat sisteminin kullanılmaması, sistemde dönme serbestlik derecesi yani açısal ilişkiler, dönme hareket denklemlerinin göz önüne alınmayacağı sonucunu doğurur [20].

Potansiyel fonksiyonunu bağlı ve bağlı olmayan olarak iki ayrı kısımda düşünmek simülasyonda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

$$\Phi = \Phi_{bağlı} + \Phi_{bağsız} \tag{2.5}$$

Burada eğer, sistemdeki bağ açıları, denge konumu etrafındaki titreşimler, burulma hareketleri ile ilgilenmiyorsak (2.5) potansiyel ifadesinde yaklaşım yaparak $\Phi_{bağlı}$ kısmı ihmal ederiz. Atomlar arasındaki etkileşme sayısına göre potansiyel fonksiyonu;

$$\Phi(r^N) \approx U_{bağsız}(r^N) = \sum_i \varphi(r_i) + \sum_i \sum_{i \neq j} \varphi(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{i \neq j} \sum_{i \neq j \neq k} \varphi(r_i, r_j, r_k) + \ldots \tag{2.6}$$

yazılabilir.

Burada $\varphi(r_i)$ dışardan uygulanan harici bir alanı veya bulunulan ortamdaki duvar potansiyelini göstermekte olup çoğu zaman ihmal edilir. (2.6) ifadesindeki $\varphi(r_i, r_j)$ ifadesi ikili parçacık etkileşmelerini, $\varphi(r_i, r_j, r_k)$ üçlü parçacık etkileşimlerini göstermekte olup potansiyel açılımı istenen parçacık sayısına kadar ilerletilebilir.

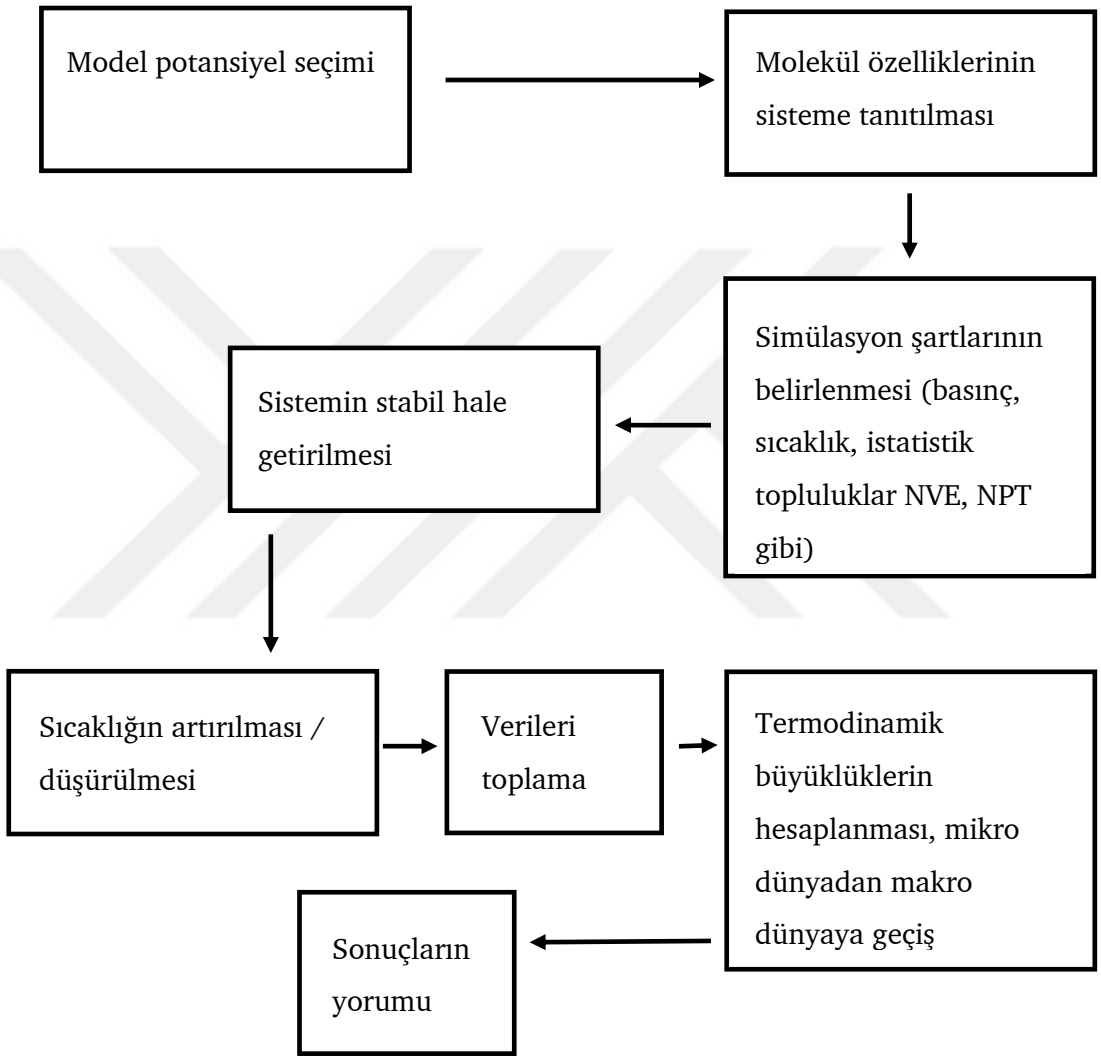
Bir çok simülasyon çalışmasında kolaylık olması açısından sadece ikili parçacık etkileşimleri alınarak çift potansiyeli tanımlanır. İhmal edilen terimler olmasına rağmen kompleks sıvıların modellenmesinde bile bu yaklaşım fiziğin doğasına uygun sonuçlar verir.

Klasik MD simülasyon tekniğinde, molekülleri oluşturan atomların hareket denklemleri Newton mekaniği kullanılarak her bir atom için ayrı ayrı bulunabilir. Hareket denklemlerinden atomlar üzerine etkiyen net kuvvet ve ivmeyi de bulmak mümkündür. Klasik anlayışta her bir atoma, $\vec{r_i}$ konumunda bulunan, m_i kütleli, q_i elektriksel yüküne sahip i. noktasal parçacık gözü ile bakılır. Potansiyel enerji fonksiyonu $\Phi(r^N)$ 2. dereceden diferansiyel denklem olarak Newton'un 2. yasası uyarınca;

$$m_i \frac{d^2\vec{r_i}}{dt^2} = \vec{F_i} = -\vec{\nabla}_{r_i}\Phi(\vec{r}^{3N}),\ \ i = 1, \ldots . N \qquad (2.7)$$

yazılabilir. (2.7) ifadesi her bir atomun konumunu bulabilmek için nümerik analiz yöntemiyle çözülür.

Genel olarak MD simülasyon akış diyagramı Şekil 2.3 ile verilir.



Şekil 2.3 Moleküler dinamik simülasyon akış diyagramı

2.2 Simülasyon Algoritmaları

Çok sayıda parçacığın olduğu bilgisayar simülasyonlarında, 2. dereceden sıradan diferansiyel denklemlerin analitik olarak çözülmesi imkansız olduğundan dolayı

bu tür denklemlerin çözülmesinde çeşitli algoritmalar kullanılır. Genel olarak bu tip algoritmalarda konum, hız, ivme gibi ifadelerin Taylor serisine açılması yaygındır.

V hacminde N adet parçacığın herhangi bir t anında $3N$ boyutlu konum vektörü aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\vec{r}^{3N}(t) = \{\vec{r_1}(t), \vec{r_2}(t), \vec{r_3}(t), \dots . \vec{r_N}(t)\} \tag{2.8}$$

Burada $\vec{r_i}(t)$, i atomunun 3 adet uzay koordinatını temsil eder. Simülasyon bir başlangıç zamanından başlayarak belli zaman adımları ile devam ederek süreç tamamlanmış olur.

Zamanın ilerlemesi ile;

$$\vec{r}^{3N}(t_0) \rightarrow \vec{r}^{3N}(t_1) \rightarrow \vec{r}^{3N}(t_2) \rightarrow \cdots \vec{r}^{3N}(t_n) \tag{2.9}$$

Burada;

$t = t_0$ simülasyon başlangıç zamanını

$t_n = t_0 + n\Delta t$, $n = 1, 2, \dots \dots, t$

Δt, MD zaman adımını gösterir.

(2.10) ifadesinde konum, (2.11) ifadesinde hız, (2.12) ifadesinde de ivme vektörünün Taylor seri açılımı verilmiştir.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \dot{\vec{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t)(\Delta t)^2 + \cdots \tag{2.10}$$

$$\dot{\vec{r}}(t + \Delta t) = \dot{\vec{r}}(t) + \ddot{\vec{r}}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}b(t)(\Delta t)^2 + \cdots \tag{2.11}$$

$$\ddot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = \ddot{\vec{r}}_i(t) + b(t)\Delta t + \cdots \tag{2.12}$$

burada $b(t)$, konum vektörünün zamana göre 3. dereceden türevini temsil eder.

Simülasyon n adım sayısı kadar ilerlerken zaman ise $n\Delta t$ kadar geçer. n adım sayısı, simülasyon çalışmalarında önemli bir seçim parametresi olup çalışmanın şekline göre genelde $10^6 - 10^8$ mertebelerinde olurken $\Delta t = 10^{-15}$s mertebelerinde olmaktadır. Zaman aralığını simülasyonda yeteri kadar kısa tutmamak enerji korunumuna engel olabilmekte bu da simülasyon sonuçlarını doğrudan etkilemektedir. Zaman aralığının nanosaniye mertebesinden daha az seçmek sonuçların fiziksel ve gerçekçi olması bakımından sorunlara yol açabilmektedir [23].

En yaygın kullanılan algoritma Verlet algoritmasıdır [24]. Bunun dışında zıplayan kurbağa (leap-frog) algoritması [25], ve Beeman algoritması [26] olmak üzere çeşitli integrasyon algoritmaları vardır.

2.2.1 Verlet Algoritması

Bu algoritma türünde konum ifadesi bir t zamanı için belirli bir zaman öncesi ve sonrası için Taylor serisine açılır.

$$\vec{r}(t+\Delta t) = \vec{r}(t) + \dot{\vec{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}b(t)(\Delta t)^3 + O(\Delta t^4) \qquad (2.13)$$

$$\vec{r}(t-\Delta t) = \vec{r}(t) - \dot{\vec{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\vec{r}}(t)(\Delta t)^2 - \frac{1}{6}b(t)(\Delta t)^3 + O(\Delta t^4) \qquad (2.14)$$

Buradaki $O(\Delta t^4)$ algoritmadaki kesme hatası olarak bilinir ve hata mertebesini gösterir.

(2.13) ve (2.14) ifadeleri taraf tarafa toplanırsa;

$$\vec{r}(t+\Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-\Delta t) + \ddot{\vec{r}}(t)(\Delta t)^2 + O(\Delta t^4) \qquad (2.15)$$

Böylelikle (2.15) denkleminin sol tarafı Δt zaman sonra parçacık için konum vektörü olmaktadır. Parçacığın ivmesi (2.16) ile ifade edilir.

$$\ddot{\vec{r}}(t) = \frac{\vec{F}\left(\vec{r}^{3N}(t)\right)}{m} \qquad (2.16)$$

(2.15) ifadesi Verlet algoritmasının en genel halidir. Bu versiyonda hız ifadesinin direkt olarak seriye açılarak üretilmeyişi dikkat çekmektedir. (2.15) konum ifadesi için hız niceliğinin doğrudan bilinmesine gerek olmasa bile kinetik enerjinin hesaplanabilmesi için ve dolayısı ile enerji korunumun ($E = K + \Phi$) simülasyonda korunup korunmadığının kontrolü için önemlidir. Enerjinin korunması, simülasyonun işleyişinin doğru gittiğinin önemli bir göstergesidir.

Hız, konumdan aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$\dot{\vec{r}}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \tag{2.17}$$

2.2.2 Zıplayan Kurbağa (Leap-Frog) Algoritması

Bu algoritma türünde hız, $(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ zamanı için ilk etapta hesaplanarak $(t + \Delta t)$ zamanı için konumlar hesaplanmaya çalışılır.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \dot{\vec{r}}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \tag{2.18}$$

$$\dot{\vec{r}}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \dot{\vec{r}}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \ddot{\vec{r}}(t)\Delta t \tag{2.19}$$

Hız ifadesi, t zamanı için yaklaşık ifade ile aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$\dot{\vec{r}}(t) = \frac{\vec{r}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \vec{r}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right)}{2} \tag{2.20}$$

2.2.3 Beeman Algoritması

Bu algoritma türü Verlet algoritması ile yakından ilişkilidir. 2. dereceden sıradan diferansiyel denklemlerin sayılsa olarak çözülmesinde kullanılan diğer bir algoritma türüdür.

Verlet algoritmasının bir varyasyonu olan Beeman algoritmasında, konumlar benzer yöntemler ile tanımlanırken, hızlar için farklı yaklaşımlar vardır. Şöyle ki

bu algoritmada öngörü (predict) ve düzeltici (corrector) olarak çok adım içeren dolaylı yöntemler vardır [26].

Hesaplamada kullanılan öngörü ve düzeltici adımları aşağıdaki gibidir. (t) ve $(t-\Delta t)$ zamanları için $x(t+\Delta t)$ öngörüsü;

$$\vec{r}(t+\Delta t)=\vec{r}(t)+\dot{\vec{r}}(t)\Delta t+\frac{1}{6}[4\ddot{\vec{r}}(t)-\ddot{\vec{r}}(t-\Delta t)]\Delta t^2+O(\Delta t^4) \qquad (2.21)$$

$\ddot{\vec{r}}(t+\Delta t)$ ivmesini bulabilmek için (t) ve $(t+\Delta t)$ zamanlarındaki bilgilerden düzeltilmiş konum ve hızlar aşağıdaki şekilde yazılır;

$$\vec{r}(t+\Delta t)=\vec{r}(t)+\dot{\vec{r}}(t)\Delta t+\frac{1}{6}[\ddot{\vec{r}}(t+\Delta t)+2\ddot{\vec{r}}(t)]\Delta t^2+O(\Delta t^4) \qquad (2.22)$$

$$\vec{r}(t+\Delta t)=\vec{r}(t)+\dot{\vec{r}}(t)\Delta t+\frac{1}{6}[\ddot{\vec{r}}(t+\Delta t)+2\ddot{\vec{r}}(t)]\Delta t^2+O(\Delta t^4) \qquad (2.23)$$

$$\dot{\vec{r}}(t+\Delta t)\Delta t=\vec{r}(t+\Delta t)-\vec{r}(t)+\frac{1}{6}[2\ddot{\vec{r}}(t+\Delta t)+\ddot{\vec{r}}(t)]\Delta t^2+O(\Delta t^4) \qquad (2.24)$$

Konumlar için öngörü formu (2.26) hızlar için ise düzeltici form kullanılarak;

$$\dot{\vec{r}}(t+\Delta t)\Delta t=\dot{\vec{r}}(t)+\tfrac{1}{6}[2\ddot{\vec{r}}(t+\Delta t)+5\ddot{\vec{r}}(t)-\ddot{\vec{r}}(t-\Delta t)]\Delta t+O(\Delta t^3) \qquad (2.25)$$

(2.21) ve (2.25) denklemleri Beeman yöntemi olarak bilinir.

Büyük O notasyonu matematiksel bir gösterim olup fonksiyonların sınırlanma davranışlarının bir ölçüsü yani kesme hatasıdır [27]. Bilgisayarlı hesaplamalı algoritmalarda büyük "O" notasyonu, algoritmaların çalışma sürelerinin belirlenmesine göre algoritmaların sınırlandırılmalarının gösterimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Örnek olarak;

$$e^x=1+\frac{x^2}{2!}+\frac{x^3}{3!}+\cdots \qquad (2.26)$$

(2.26) fonksiyonunu yaklaşım yaparak belirli bir terimde kestiğimizi düşünelim;

$$e^x = 1 + \frac{x^2}{2!} + O(x^3) \tag{2.27}$$

(2.26) ifadesini (2.27) şeklinde de gösterebiliriz. Burada $O(x^3)$ hata fonksiyonunu (kesme fonksiyonunu) temsil etmektedir. Hata fonksiyonun derecesi büyüdükçe yapılan yaklaşımın doğruluk oranının arttığına dikkat edilmelidir.

Beeman algoritmasını, Verlet algoritması ile karşılaştırırsak; hızların hesaplanmasında Verlet algoritması $O(\Delta t)$ hata oranına sahip iken, Beeman algoritması $O(\Delta t^3)$ hata oranına sahiptir. Özetle Verlet algoritmasının hız hesaplarındaki hata oranının Beeman algoritmasına göre çok daha büyük olması, kinetik enerji, basınç ve diğer dinamik özelliklerin hesaplanmasında tam olarak doğru sonuçlar bulmada yetersiz kalacaktır. Hafıza ihtiyacı ve işlem adımları açısından Verlet algoritmasına göre Beeman algoritması, daha fazla gereksinimleri olan algoritma olmasına rağmen sonuçların hassasiyeti bakımından daha iyi bir algoritmadır. Bu tez çalışmasında kullanılan simülasyon programı, Beeman algoritmasını kullanır.

3
POTANSİYEL ÇEŞİTLERİ

3.1 Atomlar Arası Etkileşim Potansiyelleri

Madde, içinde elektron ve çekirdeklerin etkileşme halinde oldukları atomlar topluluğundan oluşan bir sistem olarak düşünülebilir. Maddenin dağılmadan bir arada kalması klasik veya kuantum mekaniksel olarak açıklanabilir.

Atomlar arası etkileşim potansiyellerinin türetilmesi, kullanılması gelişime açık bir konu olup isteğe ve ihtiyaca uygun potansiyel modellerinin önerilmesi veya önceki türetilmiş potansiyelleri kullanmak araştırmacıya kalmış bir konudur. Amaca hizmet edecek tüm etkileşim potansiyellerinde aranacak temel ve ortak özellik, potansiyel fonksiyonun temel fizik yasalarına uygun olmasıdır.

Moleküler dinamik yöntemleri kullanmak için, sistemde bulunan atomlar arası etkileşim kurallarının tanımlanması gerekir. Bu kurallar klasik ve yarı klasik simülasyonlarda potansiyel fonksiyonları ile açıklanır. Tercih edilen potansiyel fonksiyonu hesaplaması, planlanan statik, dinamik ve termal özellikleri doğrudan etkiler. Bu nedenle simülasyon çalışmasının yapılacağı potansiyel fonksiyonun seçimi kritik bir öneme sahiptir.

Bir katı veya molekülün, N adet elektron (N_{el}) ve N adet çekirdekten ($N_{çek.}$) oluştuğunu kabul edelim. $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_N)$ potansiyel fonksiyonu sistemdeki N adet atomun enerjisinin atomik koordinatlara göre nasıl değiştiğini belirlemektedir.

MD simülasyonunda atomlar üzerine etkiyen kuvvetlerin, potansiyel fonksiyonu tarafından belirlendiği 2. bölümde anlatılmıştı.

$$\vec{F_i} = -\vec{\nabla}_{r_i}\Phi(\vec{r}^{3N}), \;\; i = 1, \dots\dots, N \tag{3.1}$$

Potansiyel fonksiyonunu belirlemek için aşağıdaki yöntemler kullanılabilir.

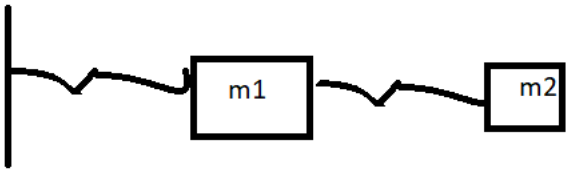
- Simülasyon verilerini üretmek için belirlenen klasik potansiyel formunun parametreleri belirlenir. Türetilen bu potansiyel fonksiyonları ampirik potansiyel fonksiyonları olarak adlandırılır. (Lennard-Jones, Morse, Buckingham, Born-Mayer vb.)
- Çok atomlu sistemler için zor olsa da atomik konumlar için elektronik dalga fonksiyonları hesaplanabilir. Kuantum mekanik yöntemler ile analitik yarı ampirik potansiyeller bulunabilir. Bunlar; gömülü atom modeli (EAM) (Foiles, Baskes ve Daw tarafından geliştirilen), Glue modeli (Ercolessi ve diğerleri tarafından geliştirilen), bağ düzenli potansiyeller (Tersoff - Brenner ve diğerleri tarafından geliştirilen)
- Ab-initio MD simülasyon yöntemi olarak bilinen yöntemde ise kuvvetlerin doğrudan kuantum mekanik temelli elektronik yapıları oluşturularak potansiyel fonksiyonu bulunabilir. Örnek olarak düzlem dalga yapma potansiyelini kullanan Car-Parrinello yöntemi gösterilebilir.

Son iki yöntemde atom, çekirdek ve elektron düzeyinde ele alınarak, Shrödinger denkleminin çözümlerini yaklaşık yöntemler kullanarak çözmeye çalışırken ilk yöntemde Schrödinger denkleminin yerini Newton denklemi alır. Tezde kullanılan potansiyel ampirik denklem olduğundan dolayı kuantum mekaniksel çözümler ve yöntem çeşitlerine yüzeysel değinilecektir.

3.1.1 Potansiyele Kuantum Mekaniksel Yaklaşım

Kuantum mekaniksel yaklaşıma göre, bütün atomik düzeyde kullanılan simülasyonlarda esas alınan yaklaşım Born-Oppenheimer adyabatik yaklaşımıdır [28]. Bu yaklaşım bir molekülde elektronun hareketini tanımlarken atom çekirdeğinin hareketini ihmal etmektedir. Yaklaşımın temelinde, çekirdek kütlesinin elektron kütlesinden yaklaşık olarak 1000 kat büyük olmasından dolayı çekirdeğin elektrona göre daha yavaş hareket edeceği, ayrıca çekirdek ve elektron zıt elektrik yüklerine sahip oldukları için Coulomb kuvveti ($^{Ze^2}/_{r^2}$) kadar bir

kuvvete mağruz kalacaklarını ve de bu kuvvetten dolayı Newton'un 2. Yasası gereği, $a = F/m$ ifadesine göre ivmeleri arasında da yaklaşık olarak 2000 kat fark olacağını dolayısı ile, elektronun hareketini, çekirdeğin hareketinden ayrı olarak düşünülebileceğini ön görmektedir.



Şekil 3.1 Çekirdek ve elektronun klasik olarak betimlenmesi

Şekil 3.1'de çekirdek ve atomu basit olması açısından klasik bakış ile tasvir etmek gerekirse, m_1 kütlesi m_2 kütlesine göre daha ağır ve birbirlerine bir yay ile bağlı, m_1 kütlesi sabit bir duvara yay ile bağlı olsun. Burada m_1 kütlesi çekirdeği, daha küçük olan m_2 kütlesi ise elektronu göstermektedir. Harekete yön veren kütle daha büyük olan m_1 kütlesi olacaktır. m_2 kütlesi ise m_1 kütlesinin hareketini takip edecek aynı zamanda m_1 kütlesi etrafında titreşim hareketi yapacaktır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdek durağan kabul edilse de durağan olma durumu farklı durumlar için söz konusu olabileceği için, elektronun dalga fonksiyonu her durumda m_1 kütlesinin konumuna bağlı olacaktır.

Genel olarak N parçacıklı bir sistemin toplam hamilton ifadesi aşağıdaki biçimde gösterilebilir;

$$\hat{H}_{top.} = \hat{T}_{çek.} + \hat{T}_{el.} + \hat{\varphi}_{çek.-çek.} + \hat{\varphi}_{el.-el.} + \hat{\varphi}_{çek.-el.} \tag{3.2}$$

Burada sırası ile $\hat{T}_{çek.}$ çekirdeğin kinetik enerji operatörünü, $\hat{T}_{el.}$ elektronların kinetik enerji operatörünü, $\hat{\varphi}_{çek.-çek.}$ coulomb çekirdek-çekirdek etkileşmesinin potansiyel enerji operatörünü, $\hat{\varphi}_{el.-el.}$ coulomb elektron-elektron etkileşmesinin

potansiyel enerji operatörünü, $\hat{\varphi}_{çek.-el.}$ coulomb elektron-çekirdek etkileşmesinin potansiyel enerji operatörünü göstermektedir.

Böyle bir sistemin dalga fonksiyonunun bulunabilmesi için;

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi \tag{3.3}$$

(3.3) Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Buradan elde edilecek Ψ dalga fonksiyonu sistem hakkında detaylı bilgi verir.

Çok parçacıklı bir sistem için Ψ dalga fonksiyonunun zaman içindeki durumu;

$$\left|\Psi_{top.}(t)\right\rangle \tag{3.4}$$

veya

$$\Psi_{top.}(\vec{R}_1, \dots \vec{R}_{N_{çek.}}\,;\, \vec{r}_1, \dots \vec{r}_{N_{el.}}\,; t) \tag{3.5}$$

olarak yazılabilir.

Burada $\vec{R}_A\,, A = 1, \dots\,, N_{çek.}$ A çekirdeğinin konum vektörünü, $\vec{R}_B\,, B = 1, \dots\,, N_{çek.}$ $\vec{r}_i\,, i = 1, \dots\,, N_{el.}$ elektronların konum vektörünü, t ise zaman değişkenini göstermektedir. Zaman bağımlı bu durum, zamana bağlı Schrödinger denklemi ile gösterilir.

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi_{top.}(t)\right\rangle = \hat{H}_{top.}\left|\Psi_{top.}(t)\right\rangle \tag{3.6}$$

Zamana bağlı (3.6) denkleminin klasik çözümü aşağıdaki gibi verilir.

$$\left|\Psi_{top.}(t)\right\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{top.}(t-t_0)}\left|\Psi_{top.}(t_0)\right\rangle \tag{3.7}$$

(3.7) denkleminin çözümünden toplam hamilton $\hat{H}_{top.}$'ın tüm öz değer ve öz vektörleri bulunabilirse $\left|\Psi_{top.}(t)\right\rangle$ zamana bağlı Schrödinger denklemi tam anlamı ile çözülmüş olur.

k indeksi olabilecek öz durumların sayısını göstermek üzere, öz değer denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir; (sonraki yazımlarda bu indeks gösterilmeyecektir.)

$$\hat{H}_{top.}\left|\Psi_{top.,k}\right\rangle = E_{top.,k}\left|\Psi_{top.,k}\right\rangle, \quad \forall k \tag{3.8}$$

(3.8) denklemini tam olarak çözmek mümkün olmadığı için yaklaşık yöntemler kullanılır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çok parçacıklı sistemlerde toplam dalga fonksiyonu ikiye ayrılmış biçimde verilebilir;

$$\left|\Psi_{top.}\right\rangle = \left|\Psi_{çek.}\right\rangle \left|\Phi_{el.}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{çek.}}\right\rangle \tag{3.9}$$

Bu yaklaşımda elektronun hareketi sadece $\vec{R}_\alpha$ konumlarına bağlıdır. Öyle ise (3.8) öz değer denklemi, çok parçacıklı sistemler için çekirdeğin durum denklemi ve elektronların durum denklemi olarak ikiye ayrılabilir:

$$\hat{H}_{el.}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{çek.}}) \left|\Phi_{el.}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{çek.}})\right\rangle = E_{el.}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{çek.}}) \left|\Phi_{el.}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{çek.}})\right\rangle \tag{3.10}$$

$$\hat{H}_{çek.}\left|\Psi_{çek.}\right\rangle = (E - E_{el.}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{çek.}})\left|\Psi_{çek.}\right\rangle \tag{3.11}$$

Çekirdek ve elektronlar için hamilton fonksiyonları aşağıdaki şekilde gösterilirse;

$$\hat{H}_{el.}\left(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{çek.}}\right) = \hat{T}_{el.} + \hat{\varphi}_{el.-el.} + \hat{\varphi}_{çek.-el.} \tag{3.12}$$

$$\hat{H}_{el.}\left(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{çek.}}\right) = \hat{T}_{el.} + \hat{\varphi}_{el.-el.} + \hat{\varphi}_{çek.-el.} \tag{3.13}$$

$$\hat{H}_{çek.} = \hat{T}_{çek.} + \hat{\varphi}_{çek.-çek.} \tag{3.14}$$

Elektronun Hamilton ifadesine bakıldığında, çekirdeğin $\vec{R}_{N_{çek.}}$ konumuna bağlı olduğu görülür.

(3.8) denklemini aşağıdaki gibi yeniden yazarsak;

$$\left(-\frac{1}{2}\sum_{A}^{N_{çek.}}\frac{\hbar^2}{M_A}\nabla_{\vec{R}_A}^2-\frac{1}{2}\sum_{B}^{N_{çek.}}\frac{\hbar^2}{M_B}\nabla_{\vec{R}_B}^2+\frac{1}{2}\sum_{A,B}\frac{Z_A Z_B e^2}{\left|\vec{R}_A-\vec{R}_B\right|}+E_{el.}(\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_{N_{çek.}})\right)\left|\Psi_{N_{çek.}}\right\rangle = E\left|\Psi_{N_{çek.}}\right\rangle \tag{3.15}$$

Bu ifadede Atomlar Arası Potansiyel (AAP) aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\Phi_{AAP}\left(\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_{N_{çek.}}\right)=\frac{1}{2}\sum_{A,B}\frac{Z_A Z_B e^2}{\left|\vec{R}_A-\vec{R}_B\right|}+E_{el.}(\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_{N_{çek.}}) \tag{3.16}$$

Yukarıdaki (3.16) denklemi ile potansiyel ifadesinde A ve B çekirdekleri arasındaki itici Coulomb etkileşimleri görülürken, $E_{el.}(\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_{N_{çek.}})$ terimi ise molekül içindeki tüm elektronik etkileşimleri kapsar.

3.1.2 Potansiyele Klasik Yaklaşım

Klasik moleküler dinamik simülasyonda Schrödinger denkleminin yerini Newton mekaniği alır. Klasik atomlar arası potansiyel seçimi yapılırken istenen değerleri olabildiğince doğru vermesine, simülasyonun hızlı sonuçlanmasına ve potansiyel parametrelerinin araştırma konusuna göre ayarlanabilir olmasına dikkat edilir.

Esasen potansiyel seçimi ilgilenilen uygulama alanına bağlı olup iyi veya kötü potansiyel yoktur. Sadece çözümü aranan probleme uygun veya uygun olmayan potansiyel vardır.

N atomlu bir sistemin toplam etkileşme potansiyel enerjisi çok parçacıklı olarak düşünülürse aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Phi(\vec{r_1}(t),\vec{r_2}(t),\vec{r_3}(t),\dots.\vec{r_N}(t))=\sum_i\varphi_1(\vec{r_i})+\sum_i\sum_{i\neq j}\varphi_2(\vec{r_i},\vec{r_j})+\sum_i\sum_{j>j}\sum_{k>j}\varphi_3(\vec{r_i},\vec{r_j},\vec{r_k})+\cdots \tag{3.17}$$

burada φ_1 dış alan yoksa sıfırdır. φ_2, çift potansiyeli ikili parçacık terimidir ve atomlar arası mesafeye bağlı olarak değişir. φ_3, üçlü etkileşimler hesaba katılacak

ise dikkate alınan bir terim olup etkileşen atom çeşidi arttıkça (3.17) ifadesi artarak gidecektir. Klasik bakış açısı ile atomlar arası potansiyel etkileşimlerini parçacık etkileşim sayısına göre ikili (çift) potansiyeller ve çok parçacıklı potansiyeller olarak genel anlamda sınırlandırmak mümkündür. Şekil 3.2'de ikili ve çoklu etkileşimler temsili olarak gösterilmiştir.



(a) (b)

Şekil 3.2 a) İkili etkileşim b) Çoklu etkileşim temsili gösterimi

3.2 Çift Potansiyeller

N atomlu birbiri ile etkileşen bir sistemin toplam potansiyel enerjisi çift potansiyel ile;

$$\Phi(\vec{r_1}(t),\vec{r_2}(t),\vec{r_3}(t),\ldots.\vec{r_N}(t)) = \sum_i \sum_{i>j} \varphi_2(r_{ij},) \tag{3.18}$$

gösterilir. Burada r atomlar arası mesafe olmak üzere denklem (3.19) ile verilir.

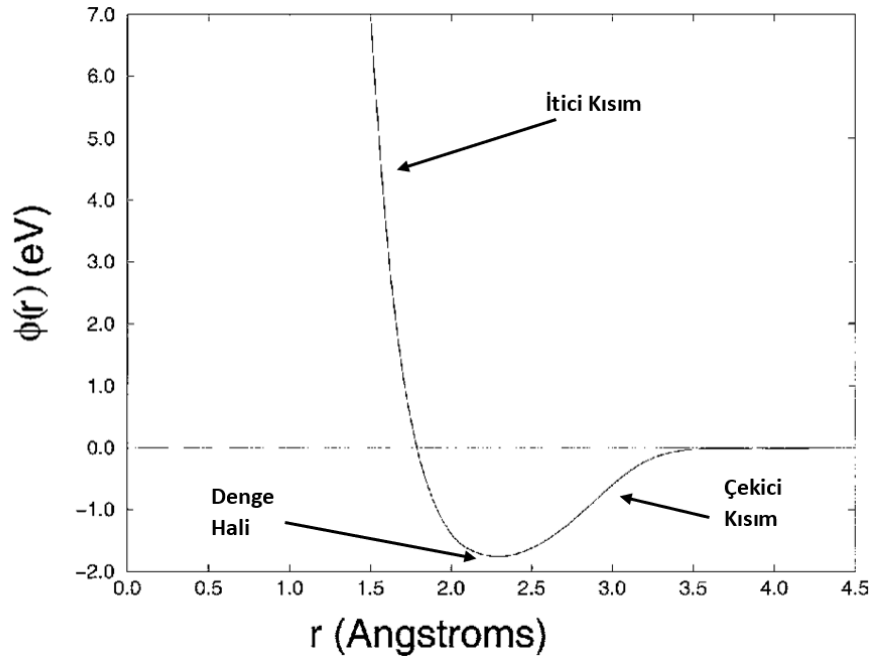
$$r_{ij} = |\vec{r_i} - \vec{r_j}| \tag{3.19}$$

İki atomdan oluşan bir sistemde, etkileşim potansiyel enerjisi atomlar arası uzaklık r ile değişir. Atomlar arası uzaklığa bağlı potansiyel enerji ifadesinde bir itici bir de çekici terim olur. Genel hali denklem (3.20) ile verilir.

$$\Phi(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \tag{3.20}$$

Burada r atomlar arası uzaklık, A ve B çekici ve itici terimler, n ve m ise tamsayıdır. (3.20) ifadesinde ilk terim, çekici etkiyi göstermekte olup Van der

waals, dipol-dipol etkileşimlerinden sorumludur. İkinci terim ise, iki atom birbirine yaklaştığında yük yoğunlukları üst üste gelmeye başlamasıyla, kuantum sayıları aynı olan iki elektron aynı yerde bulunamaz Pauli dışarlama ilkesi uyarınca itici etkiyi gösterir. çift potansiyelinin temsili Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3 Çift etkileşim potansiyeli temsili grafiği

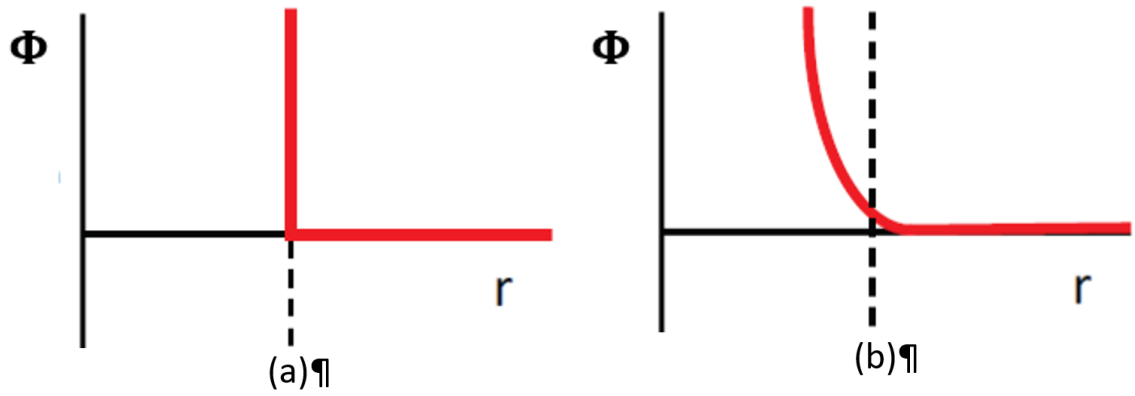
3.2.1 Katı / Yumuşak Küre Potansiyeli

Herhangi bir kohesif etkileşme olmadan en basit tür potansiyel olmasına rağmen teorik uygulamalarda kullanılmaktadır. Genel olarak (3.21) ile ifade edilir.

$$\Phi(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} \le r_0 \\ 0 & r_{ij} > r_0 \end{cases} \quad \text{katı küre için}$$

$$\Phi(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{r_{ij}}{r_0})^{-n} & r_{ij} \le r_0 \\ 0 & r_{ij} > r_0 \end{cases} \quad \text{yumuşak küre için} \tag{3.21}$$

Katı ve yumuşak küre temsili potansiyelleri Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 a) Katı küre, b) Yumuşak küre temsili potansiyel grafikleri

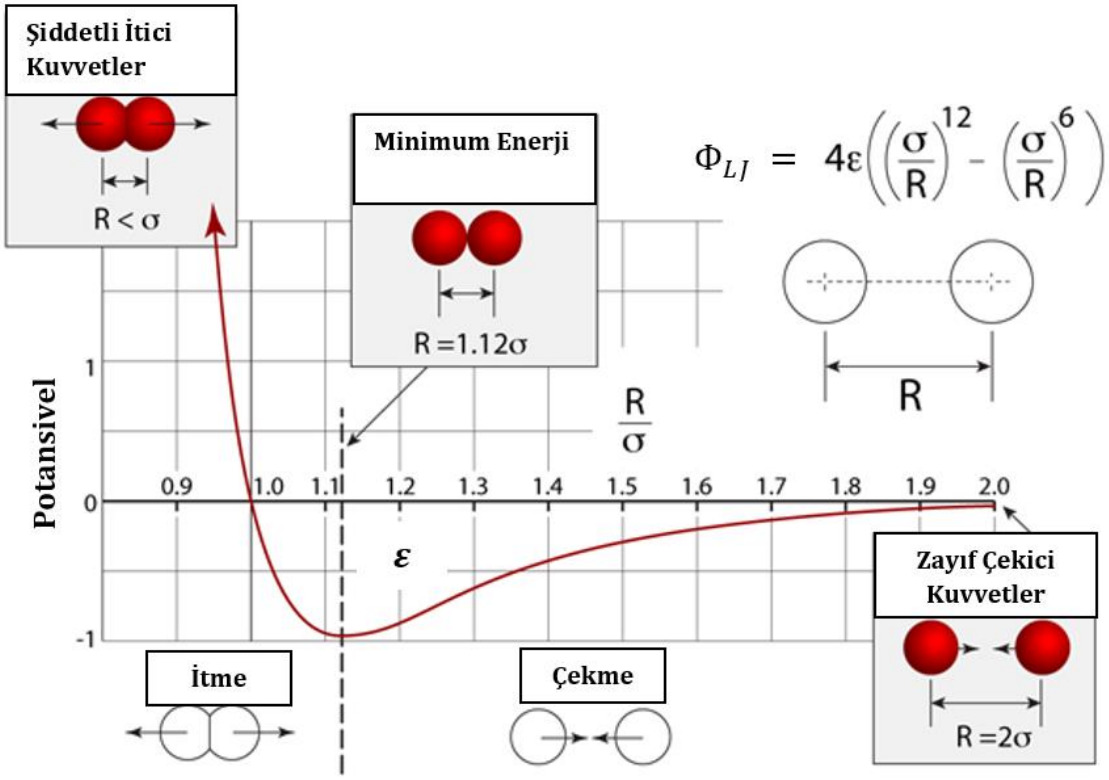
3.2.2 Lennard – Jones Potansiyeli

Lennard-Jones potansiyeli, asal gazlarda ve moleküler sistemlerde (Ar, Kr, CH_4, H_2, O_2) Van der Waals zayıf etkileşimlerini iyi bir şekilde açıklar. En genel hali ile aşağıda matematiksel ifadesi verilmiştir. Potansiyel bazen 12-6 potansiyeli olarak da bilinir.

$$\Phi_{LJ} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{3.22}$$

$1/r_{ij}{}^{12}$ terimi atomlar birbirine yaklaştığında itmeyi sağlayan terimdir. Bu durumun fiziksel açıklaması Pauli prensibidir. Atomların etrafını saran elektron bulutları üst üste gelmeye başladığı anda sistemin enerjisi ani olarak artar. Pauli dışarlama ilkesinin bir sonucu olarak iki atom arasında şiddetli itme kuvveti oluştur ve atomların üst üste çökmesini engeller. Buradaki üstel sayı 12'nin seçilmesinin özel bir sebebi olmamakla birlikte fiziki temel olarak eksponansiyel davranışın uygun olması yatmaktadır.

$1/r_{ij}{}^{6}$ terimi itici terime göre daha baskın olan çekici kısmını gösterir ve kohezyon olayını açıklamaya yardımcı olur. Asal gazlar elektronik kararlı yapılarından çok az saparlar. Elektronik kabuk yapılarında küçük sapmalar dipol etkileşimlerine yol açar ki bu tür etkileşimler $1/r_{ij}{}^{6}$ yaklaşık olarak verilir. Özetle bu Van der Waals terimi yaklaşık dipol dipol etkileşme terimidir. Lennard-Jones potansiyeli Şekil 3.5' de temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Lennard-Jones potansiyeli temsili grafiği

Potansiyelde, $2^{1/6}\sigma$ denge mesafesini, ε potansiyel kuyusunun derinliğini göstermektedir. σ ve ε parametreleri ab-initio veya diğer bazı yöntemler (UFF, GULP) ile de hesaplanabilir. Metaller için Lennard – Jones potansiyel parametrelerinin hazır değerlerini literatürde bulmak mümkündür [29].

Lennard – Jones potansiyeli her ne kadar ilk olarak Argon gazının incelenmesi için ortaya atılmış olsa da genel olarak simülasyonlarda atomların etkileşimlerinde fiziksel gereksinimleri çoğu zaman basit şekilde karşılayacak şekilde kullanılabilir.

Bu potansiyel türünde indirgenmiş birimlerde çalışma yapılması daha kullanışlı olduğu için literatürde bazen bu birim sistemi kullanılır. Bu gösterimde uzunluk ve enerji birimleri σ ve ε cinsinden ifade edilir. Tablo 3.1'de indirgenmiş birimlerde yazılan fiziksel büyüklükler gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Lennard – Jones indirgenmiş birimler

Büyüklük	İndirgenmiş Birim
Uzunluk	$r^* = r/\sigma$
Enerji	$E^* = E/\varepsilon$
Sıcaklık	$T^* = k_B T/\varepsilon$
Zaman	$t^* = t[\varepsilon/(m\sigma^2]^{1/2}$
Kuvvet	$F^* = F\ \sigma/\varepsilon$
Basınç	$P^* = P\,\sigma^3/\varepsilon$
Yoğunluk	$\rho^* = \rho\,\sigma^3/m$
Yüzey Gerilimi	$\gamma^* = \gamma\,\sigma^2/\varepsilon$

3.2.3 Morse Potansiyeli

Lennard – Jones potansiyeline benzerdir. Daha çok bağlanma tipi ve kimyasal bağ oluşumlarından gelen çekici etkileşimler için uygundur [30]. Çeşitli kübik metaller için çalışılmış ve ayarlanmış değerleri vardır [31].

$$\Phi = \frac{\varepsilon}{s-1}\left[e^{-(2s)^{1/2}\beta(r-R_{m)}} - se^{-(2/s)^{1/2}\beta(r-R_m)}\right] \tag{3.23}$$

(3.23) potansiyel ifadesinde, r atomlar arası mesafe, ε enerji terimi, R_m denge mesafesi, β parametresi ise hacim (bulk) modülünün ayarlanmasında kullanılan bir parametredir. Morse potansiyelinin genel halinde $s = 2$ alınır. Bu denklem (3.24)'de verilmiştir.

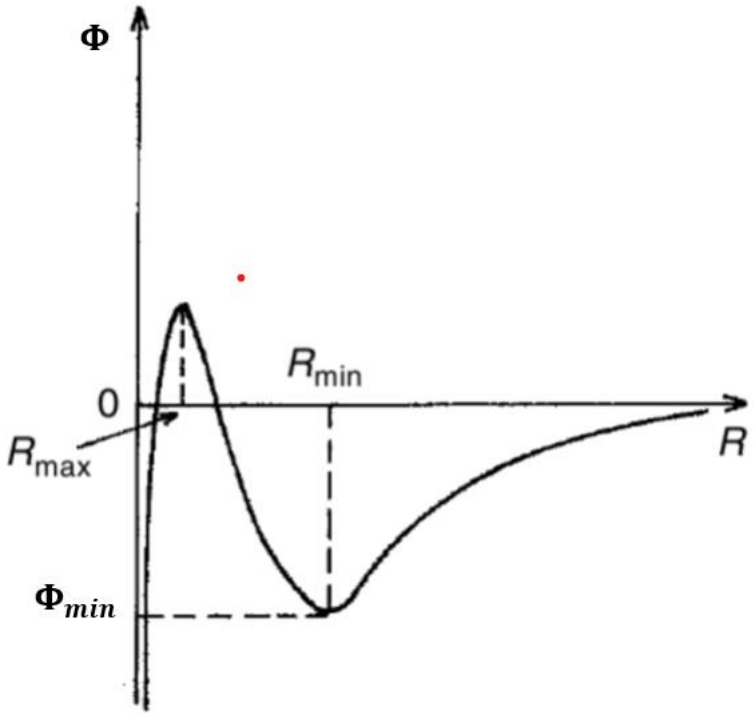
$$\Phi = \varepsilon\left[e^{-2\beta(r-R_{m)}} - 2e^{-\beta(r-R_m)}\right] \tag{3.24}$$

3.2.4 Buckingham Potansiyeli

Buckingham potansiyeli, sayısal olarak Lennard-Jones potansiyeline göre daha kararlıdır [32]. Bu potansiyel daha çok inorganik ve iyonik kristallerin incelemesinde kullanılır [33]. Buckingham potansiyeli genel olarak (3.25) ifadesi ile verilir.

$$\Phi = Aexp\left(-\frac{\mathrm{r}}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \tag{3.25}$$

(3.25) ifadesinde ilk terim, Pauli dışarlama ilkesi gereği kısa mesafelerde itme etkileşmelerini, ikinci terim çekici etkileşimleri sağlarken, A şiddet, ρ sağlamlık ve C Van der Waals terimlerini gösterir. Şekil 3.6'da Buckingham potansiyeli temsili grafiği verilmiştir.



Şekil 3.6 Buckingham potansiyeli temsili grafiği

3.2.5 Tersoff Potansiyeli

Tersoff potansiyelinde açısal katkılar da hesaba katılmıştır. Bu potansiyel türünde bağ derecesi ve bağ şiddeti de hesaba katılmıştır. En genel hali ile (3.26) ile verilir [34].

$$\Phi = f_C(R_{\alpha\beta})\left[a_{\alpha\beta}f_R(R_{\alpha\beta}) + b_{\alpha\beta}f_A(R_{\alpha\beta})\right] \tag{3.26}$$

Burada; $R_{\alpha\beta}$, α ve β atomları arasındaki mesafeyi, f_R, itici çift potansiyeli, f_A, çekici çift potansiyeli, f_C ise potansiyelin menzilini sınırlandırmak için konulmuş kesme fonksiyonudur. $b_{\alpha\beta}$ parametresi , α ve β atomları arasındaki bağ derecesinin bir ölçüsü olup $a_{\alpha\beta}$ ise potansiyelin menzilini sınırlayıcı terimler içeren parametredir.

$f_R(r)$ ve $f_A(r)$ üstel fonksiyonları denklem (3.27) ve (3.28) ile gösterilebilir.

$$f_R(r) = Aexp(-\lambda_1 r) \tag{3.27}$$

$$f_A(r) = Bexp(-\lambda_2 r) \tag{3.28}$$

kesme fonksiyonu ise (3.29) ile verilir;

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sin\left(\frac{\frac{\pi}{2}(r-R)}{D}\right), & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \tag{3.29}$$

$f_C(r)$, kendisi ve türevi, r değerlerinde sürekli olacak şekilde 1 ve 0 değerlerini alacak şekilde ayarlanır. R kesme frekansıdır. $b_{\alpha\beta}$, açısal katkıları içerir ve (3.30) ifadesi ile verilir.

$$a_{\alpha\beta} = \left(1 + \beta^n \xi_{\alpha\beta}^n\right)^{-1/2n}$$

$$\xi_{\alpha\beta} = \sum\nolimits_{\gamma \neq \alpha,\beta} f_C(R_{\alpha\beta})g(\theta_{\alpha\beta\gamma})exp\left[\lambda_3^3(R_{\alpha\beta} - R_{\alpha\gamma})^3\right] \tag{3.30}$$

$$g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 - (h - cos\theta)^2]$$

(3.30) ifadesinde, $\theta_{\alpha\beta\gamma}$, $\alpha\beta$ ve $\alpha\gamma$ bağları arasındaki bağ açısı olarak tanımlanır. $b_{\alpha\beta} \neq b_{\beta\alpha}$ dır. $\xi_{\alpha\beta}$ etkin koordinasyon fonksiyonu olup atomların komşuluklarına uzaklık ve bağ açıları hesaba katılmalıdır.

Burada genellikle κ çok küçük seçilerek $a_{\alpha\beta}$, 1 olarak alınır. Tersoff potansiyeli daha çok yarı iletken malzemeler için kullanılmaktadır.

3.2.6 Coulomb Potansiyeli

Atomlar arasında kısa menzilli etkileşimler için Lennard-Jones, Buckingham gibi potansiyeller kullanılırken uzun menzilli etkileşimlerde Coulomb potansiyeli etkindir ve elektrostatik potansiyel enerjidir. i ve j atomları arasındaki genel potansiyel ifadesi (3.31) ile verilir.

$$\Phi_{ij} = \Phi_{kısa\ menzilli} + \Phi_{uzun\ menzilli} \tag{3.31}$$

Coulomb potansiyeli (3.32) ile verilir.

$$\Phi_{Coulomb} = \frac{Z_i Z_j\, e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathrm{r}} \tag{3.32}$$

Burada Z_i, Z_j iyonların elektriksel yüklerini, e, electron yükünü, ϵ_0 boşluğun geçirgenlik katsayısını, r ise iyonlar arasındaki mesafeyi gösterir. Uzun menzilli etkileşimlerde toplam potansiyelin hesabında çeşitli yöntemler vardır. Ewald toplama yöntemi [35] bunlardan birisidir. Bu tezde simülasyon programının kullandığı uzun menzilli erişimlerdeki toplama yöntemi Ewald yöntemidir.

3.3 Çift Potansiyelde Kesme Mesafesi (Cut-off)

Potansiyel fonksiyonları sonsuz mesafeli etkileşimlere sahip olabilirler. Uygulamada atomların aradaki mesafelerine sınırlama koyarak yani bir kesme yarıçapı r_c tanımlayarak, aradaki mesafe bu kesme yarıçapından büyük olan etkileşimlerin potansiyel hesabında dolayısıyla simüle edilen sistemde hesaplara katılması engellenmiş olur. Çift etkileşim potansiyellerinde etkileşmeler olasılık kurallarına göre N atom sayısı olmak üzere, N^2 ile orantılı olacaktır. Böyle bir

sistemde $N^2/2$ kadar atom çifti olur. Kesme frakansı ile etkileşen atomların sayısı ciddi manada tutarlı hale getirilir. Kesme frekansı seçilmesinin bir diğer sebebi sonsuz etkileşme mesafesi olması demek etkileşme hacmi sonsuz demektir. Simülasyonda periyodik sınır koşulları koyularak sonlu bir hacimde işlem yapılır. Kesme frekansının diğer önemli bir yanı da her atomun kendisi ile etkileşmesi kısıtlanmış olur.

Kesme mesafesinde, potansiyel fonksiyonunda bir süreksizlik meydana gelmemesi için aşağıdaki şekilde bir değişime gidilmesi enerji korunumunu garanti altına alır.

$$\begin{cases} \Phi(r_j) - \Phi(r_c) & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \tag{3.33}$$

Potansiyel ifadesi (3.33) deki hali ile kullanılırsa potansiyelde meydana gelen süreksizlik, aynı şekilde türetilmiş kuvvet ifadesindeki süreksizliğin de önüne geçilmiş olur. Çoğu modern potansiyel modellerinde r_c kesme mesafesi tanımlanarak, potansiyel ve 1. türevinin bu r_c mesafesinde sıfıra gitmesi periyodik sınır şartı olarak konulur.

4
PİLLER

4.1 Pillerin Tarihçesi

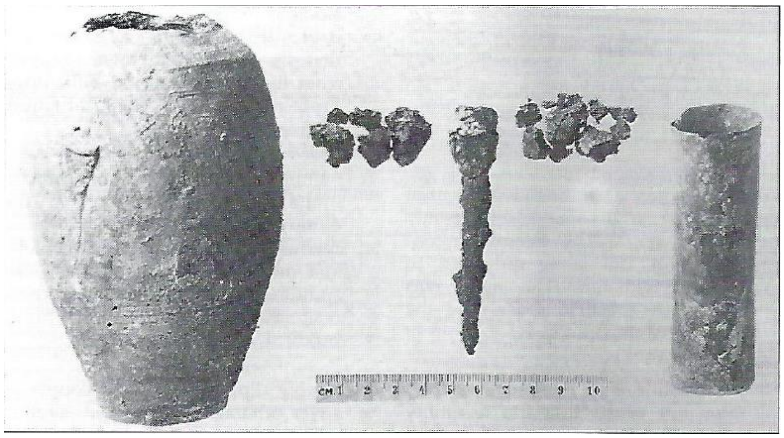
Günümüz dünyasında enerji ihtiyacı yaşamın her noktasına yansımıştır. Enerji sözcüğü çeşitli bilimsel disiplin dallarında farklı birimlerde farklı bakış açıları ile kullanılsa da enerjisiz bir yaşam insanoğlu için mümkün görünmemektedir. Enerji günümüzde artık medeniyetlerin gelişmişlik ölçüsü olarak da görülmektedir. Enerjiye sahip olmak veya paylaşımı için uluslararası arenada güç gösterileri olmakta, savaşlar çıkmaktadır.

Enerjiyi elde etmenin çeşitli yolları olmasına rağmen elde edilen enerjiyi depolamak – saklamak her zaman problem olmuş ve bilim insanlarını düşündürmüştür. İşte piller bu bağlamda enerjinin depolanmasında ve istenildiği zaman kullanılmasında, enerji depolama aygıtları olarak görülebilirler.

Piller genel olarak kimyasal özelliklerine göre 4 ana başlıkta incelenebilirler;

1. Elektrokimyasal Piller
    - Birincil (primer) Piller
    - İkincil (sekonder) Piller
2. Yakıt Pilleri
3. Güneş Pilleri
4. Sıvı Metal Piller

Pillerin tarihsel gelişimine bakacak olursak, bilinen en eski pil “Bağdat Pili” olarak bilinir. 1936 senesinde Alman arkeolog Wilhelm Konig, Bağdat bölgesinde yaptığı arkeolojik kazılarda sarı kil malzemesinden yapılmış ve üst kısmında mühürlenmiş şekilde bulunan bakır çubuklu çömlekler bulmuştur [36].

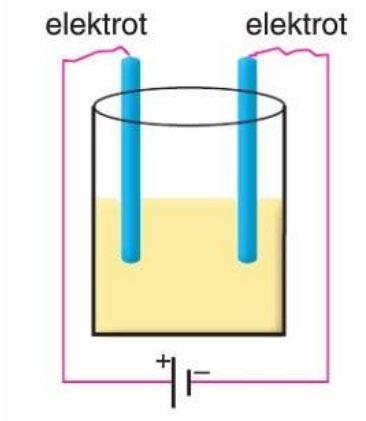


Şekil 4.1 Bağdat pili [37]

Bakır çubuklarda meydana gelen aşınmalar çömlek içinde asidik bir sıvı olduğunun kanıtı olsa da tam olarak bu çömleklerden enerji üretildiğinin kanıtı olamayacağı elektrokimyasal yollar ile kaplama yapılabildiği üzerinde durulmuştur. Çömleklerin dönem olarak MÖ 248 ile MS 226 yılları arasında Part döneminde oldukları düşünülmektedir [37].

Piller ile ilgili net ve somut çalışmalar 18. Yüzyılda ortaya çıkmış olup ilk somut çalışma Luigi Galvani tarafından hayvanlar üzerinde yaptığı çalışmalar neticesinde tesadüfi olarak gözlemlemiştir. Galvani kurbağalar üzerinde çalışırken metal çubukları ölü kurbağalara dokundurduğu zaman kurbağanın azalarında titreme ve kasılmalar olduğunu görmüş ve bunu o dönem "Hayvansal Elektrik" olarak adlandırmıştır.

1799 yılına gelindiğinde Alessandro Volta ilk modern pili icat etmiştir. 1800 yılında ise yaptığı bu icadı yayınlamıştır. Bu icatta metallerin kimyasal bileşimler ile temas ettiklerinde elektrik üretebildiklerini göstermiş aynı zamanda Galvani'nin buluşu "Hayvansal Elektrik" kavramını da bu anlamda çürütmüştür.



Şekil 4.2 En basit pil hücresi

Temelde piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Genel olarak tüm kimyasal pillerde ortak olan şey, iletken bir sıvı ve bu sıvı içerisine batırılan iki iletken çubuktur. İletken sıvıya elektrolit, metal çubuklara da elektrot denir. Elektrotlardan biri pozitif yüklü olurken diğeri negatif yük ile yüklenir. Pozitif yüklü elektrota katot, negatif yüklü elektrota ise anot denir. Anot ve katot arasındaki yük farkının artması ile elektronların akış hızı artarak kurulan bir devrede elektrik akımı oluşur. Bu durum şematik olarak Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Bir elektrik devresinde bulunan pilden dolayı serbest elektronlara uygulanan kuvvet neticesinde elektronlar, pilin negatif kutbundan pozitif kutbuna doğru hareket ederek elektrik akımını oluştururlar.

Pillerin tarihsel süreç içinde gelişimleri ve dönüm noktası olabilecek keşifler Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1 Pillerin tarihsel gelişimi

Kurum / Kişi	Tarih	Olay
Miletli Thales	MÖ 600	Statik elektrik üzerine ilk çalışmalar
Wilhelm König	MÖ 248 – MS 264	Bağdat Pili (1936 Arkeolojik kazılarda bulunuşu) [36,37]

Tablo 4.1 Pillerin tarihsel gelişimi (devamı)

William Gilbert	1600	Latince "elektricricus" sözcüğünü kullanarak bazı maddelerin birbirine sürtünmesi ile ortaya çıkan güçtür tanımlaması [38]
Benjamin Franklin	1752	Elektriğin, pozitif ve negatif yüklerden oluştuğunun açıklanması
John Robison	1769	Aynı işaretli yüklerin birbirini itmesinin keşfi [39]
Henry Cavendish	1770	Yüklü cisimler arasındaki kuvvetin yük ve uzaklık ile ilişkisi (yazılı olarak yayınlanmamıştır) [40]
Aloisio Luigi Galvani	1791	"Hayvansal Elektrik" fikri, pil algısının temelleri
Alessandro Volta	1799	İlk modern pilin temelleri
Charles Augustin de Coulomb	1785	Yükler arasındaki kuvvet yasasının yayınlanması
William Nicholson – Anthony Carlisle	1800	Suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılması
Hans Christian Orsted	1820	İletken telden geçen elektrik akımının tel çevresinde manyetik alan oluşturduğunun keşfi, elektrik akımından üretilen manyetik mıknatıslı güç kaynağı [41]

Tablo 4.1 Pillerin tarihsel gelişimi (devamı)

Andre Marie Ampere	1820	Elektrodinamiğin temellerinin atılışı, manyetik kuvvetin dairesel oluşunun gösterilmesi
Michael Faraday	1831	Elektrolizin temelleri (klor gazını sıvılaştırması), elektrot, elektrolit, katot, anot, iyon kelimelerini bulması, manyetik alandan elektrik üretme çalışmaları (elektrikli motorların ve elektrik jeneratörlerinin temeli)
John Frederic Daniell	1836	Daniell Pili
William Robert Grove	1839	Grove Pili (Yakıt pillerinin temeli)
Alexandre Edmond Becquerel	1839	Fotovoltaik etkinin temelleri [42]
Gaston Plante	1859	Kurşun – asit hücresi
Georges Leclanche	1866	Lechlance hücresi
William G. Adams – Richard E. Day	1876	Si kristalinin bulunuşu [42]

Tablo 4.1 Pillerin tarihsel gelişimi (devamı)

Carl Gassner	1880	İlk kuru pil (Çinko-Karbon piller)
Ludwig Mond	1889	Hidrojen – Oksijen yakıt hücresi
Friedrich Wilhelm Ostwald	1893	Ostwald yakıt hücresi
Waldemar Jungner	1899	(Ni-Fe), (Ni-Cd), (Ag-Cd) şarj edilebilir piller
Albert Einstein	1905	Fotovoltaik etkinin açıklanması – Nobel ödülü
Hoopes vd.	1922	Hoopes hücreleri [43]
Francis Thomas Bacon	1939	Bacon yakıt hücresi
Lewis Urry	1950	Modern alkali pil, Çinko-Manganez pilleri
NASA	1950 sonları	Uzay araçlarında yakıt hücreleri kullanımı ve geliştirme çalışmaları
Yeager	1958	Rejeneratif pil [43]
NASA	1960	Yakıt pillerinin Amerikan uzay araçlarında kullanılmaya başlanması

Tablo 4.1 Pillerin tarihsel gelişimi (devamı)

General Motor	1960	Bimetal termal rejeneratif hücreler için patent, (Na-Sn) ve (K-Hg) hücrelerinin geliştirilmeye başlanması [43]
Argone Ulusal Laboratuvarı	1961	(Li-Pb, Sn, Bi) ve (Na-Pb, Sn, Bi) termal rejeneratif bimetal hücrelerin geliştirilmeye başlanması [43]
Ford	1966	β-Alümina elektrolitlerin keşfi, (Na-S) pillerinin geliştirilmesi [43]
Battelle – Cenevre Araştırma Merkezi	1967	(Ni-Metal) hidrit şarj edilebilir pil
Argone Ulusal Laboratuvarı	1968	Bimetal hücrelerden vazgeçilerek (Li-S, Se, Te) hücrelerin geliştirilmeye başlanması [43]
Michael Stanley Whittingham	1970	Lityum pilinin temelleri atıldı
Gates Rubb Şirketi	1972	VRLA kurşun-asit şarj edilebilir piller
SONY	1991	Lityum pillerinin ticari olarak üretilmesi [39]
MIT	2006-Günümüz	Sıvı Metal Piller üzerine geliştirme çalışmaları [43]

4.2 Elektrokimyasal Piller

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren enerji depolama araçları olan elektrokimyasal piller kendi içinde genel olarak 2 alt kategoride incelenebilir. Bunlar şarj edilebilir veya şarj edilemez pillerdir.

4.2.1 Birincil (Primer) Piller

Birincil piller şarj edilemeyen piller sınıfına girerler yani pil içindeki kimyasal enerji bittiğinde pil de ömrünü tamamlamış olur. Bu piller kimyasal bileşimlerine göre ZnC, Alkali manganez, Zn-Hava, Hg-O ve Li pilleridir.

4.2.2 İkincil (Sekonder) Piller

İkincil piller, NiCd, NiMH, Li-iyon, Li-polimer, Pb-Asit şarj edilebilir alkali piller olarak sınıflandırılabilir. Bu piller enerji bittiğinde tekrar tekrar ikinci bir kaynak ile şarj edilebilir ki bu yüzden ikincil piller olarak isimlendirilmişlerdir. Ancak ikincil pillerin de şarj edilebilme çevrim sayıları yani belirli bir ömürleri vardır.

Genel olarak birincil ve ikincil pillerin karşılaştırılması Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 Birincil ve ikincil pillerin karşılaştırması [27]

Birincil Piller	İkincil Piller
Satınalma maliyetleri düşüktür.	Satınalma maliyetleri yüksektir.
Genellikle küçük ev aletlerinde kullanılırlar. (saat, hesap makinesi vb.)	Genellikle güç aletlerinde, cep telefonları, diz üstü bilgisayar vb. Aletlerde kullanılırlar.
Kısa ömürlüdürler.	Uzun ömürlüdürler.

4.2.2.1 Li-İyon Piller

İkincil pillerde Li-iyon pillerinin kullanım alanı yüksek verimleri sebebi ile günlük hayatta günümüzde en fazla kullanılan pil türüdür.

Li-iyon pillerinin diğer şarj edilebilir pillere göre avantaj ve dezavantajları aşağıda Tablo 4.3'de verilmiştir [45].

Tablo 4.3 Li-İyon pillerin avantaj ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajlar
Bakım gerektirmemeleri	Maliyet
Uzun ömürlü	Yüksek sıcaklıklarda bozulma
Geniş çalışma sıcaklığı	Koruyucu devre gereksinimi
Hızlı şarj olabilme	Aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı, termal bozulma
Güçlü deşarj kapasitesi	
Yüksek enerji verimi	
Yüksek enerji yoğunluğu	

Diğer pil sistemlerinde olduğu gibi Li-iyon pillerde de 3 temel kısım vardır. Bunlar anot, katot ve elektrolittir.

Li-iyon pillerde anot ve katot tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden oluşur. Li iyonları bu tabakalı yapılara arasında gidip gelirler. Böylece pilde şarj-deşarj mekanizması işlemiş olur. Şekil 4.4'de bu işleyiş şematik olarak gösterilmiştir. Li-iyon pillerde anot ve katot reaksiyonları (4.1) ifadesinde gösterilmiştir [45].

$$Katot: LiMO_2 \overset{deşarj}{\longleftarrow} \overset{şarj}{\longrightarrow} Li_{1-x}MO_2 + xLi^+xe^-$$

$$Anot: C + Li^+ + ex^- \overset{deşarj}{\longleftarrow} \overset{şarj}{\longrightarrow} CLi_x \qquad (4.1)$$

burada M metali, Ni, Co ve Mn olarak seçilir.

4.2.2.2 Pb-Asit (Kurşun-Asit) Piller

Bu tip pillerde kurşun negatif elektrot, pozitif elektrot olarak PbO_2, elektrolit olarak ise H_2SO_4 kullanılır. Deşarj akımları yüksek, ucuz malzeme, hafıza etkisinin olmayışı gibi avantajları olmasına rağmen enerji yoğunluğu ve nominal voltaj bakımından düşük değerlere sahiptirler, raf ömürleri kısadır [45].

4.2.2.3 Nikel Metal Hidrat (NiMH) Piller

NiCd pillerdeki eksiklerin giderilmesi için geliştirilmiş piller olup Kadmiyum (Cd) yerine metal hidrat, elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu değişim ile enerji yoğunluğu artarken NiCd pillere göre öz boşalım oranları da yükselir.

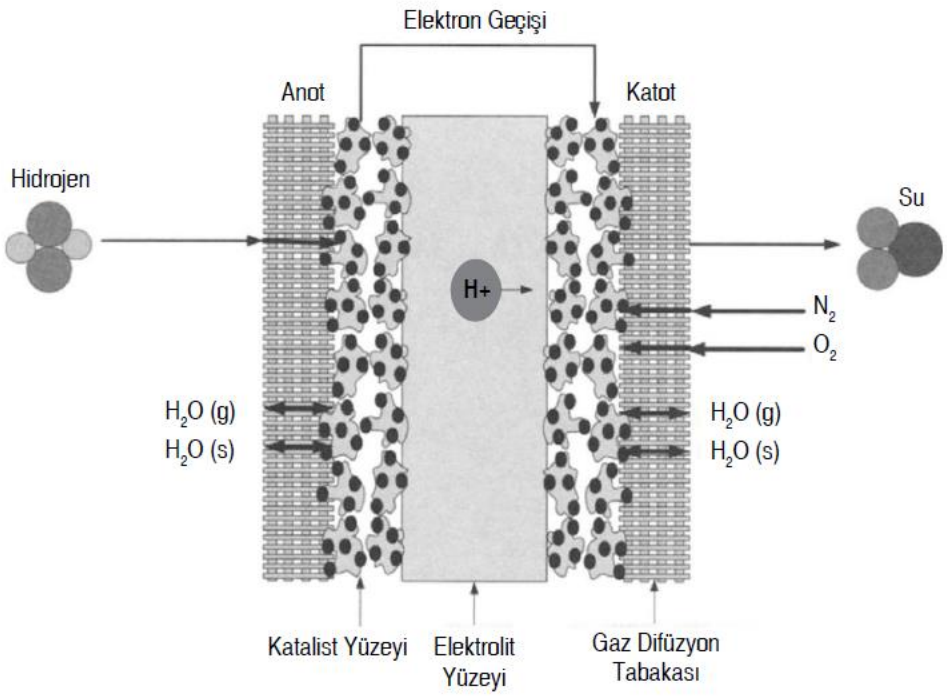
4.3 Yakıt Pilleri

Yakıt pillerinin geçmişi 1800'lü yılların sonuna kadar gitse de ilk kez 1958 yılında NASA tarafından Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. 1980 yılında yaşanan petrol krizi, hidrojen yakıt pilleri üzerinde çalışmaları yoğunlaştırmıştır [46]. Yakıt pilleri, yakıt hücresinde depolanmış enerjiyi doğrudan yanma işlemi olmadan elektrokimyasal süreçler sonunda elektrik akımına çeviren elektrokimyasal makinelerdir.

Yakıt pillerinin türleri farklı alanlarda kullanılabilmekte olup bu alanlar; enerji santralleri, taşıtlar, sanayi, evsel ve taşınabilir elektronik cihazlar olarak sayılabilir [46].

Yakıt pillerini birincil pillerden ayıran en önemli özellik, birincil pillerde (akü ve batarya grupları dahil) üretilen enerji depo edilen enerji ile sınırlı iken yakıt pillerinde hava ve yakıt (H_2) tedarik edildiği sürece pilin çalışmaya devam etmesi gösterilebilir.

Bir yakıt hücresinde, yakıt ve oksijen yakıt hücresinin pozitif ve negatif yüklü elektrotlarına gönderilir. Elektrotlar arasında bulunan elektrolitte ise anot yüzeyinden katot yüzeyine sadece pozitif iyonların geçişine izin verilerek H^+iyonlarıın geçişi sağlanmış olur. Şekil 4.3'de bir yakıt hücresinin temel çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir [47].



Şekil 4.3 Yakıt hücresinin temel çalışma prensibi [47]

Şekil 4.3'de hidrojen gazı anot üzerinden geçerken hava da katot üzerinden geçer. Yakıt hücresinde anot ve katot reaksiyonları (4.2) ifadesinde gösterilmiştir [47].

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (4.2)$$

Hidrojen protonları katota ulaşıp oksijen ile birleşip su ve atık ısı oluşurken, elektronlar elektrik devresinden geçerler ve elektrik enerjisi açığa çıkmış olur.

Bir yakıt hücresinde açığa çıkan enerji, Gibbs serbest enerjisindeki değişime bağlıdır. Reaksiyon neticesinde oluşan termodinamik voltaj, açığa çıkan enerji katoda ulaşacak elektron sayısına bağlıdır. Sabit basınç ve sıcaklıkta Gibbs serbest enerji değişimi elektrik anlamında işin maksimum değeri olarak alınır [47].

$$G_0 = W_{elk} \qquad (4.3)$$

$$G_0 = \Delta H - T\Delta S \tag{4.4}$$

$$W_{elk} = Q.\Phi \tag{4.5}$$

$$Q = n.F \tag{4.6}$$

$$G_0 = -n.F.\Phi \tag{4.7}$$

$$\Phi = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{n.F} \tag{4.8}$$

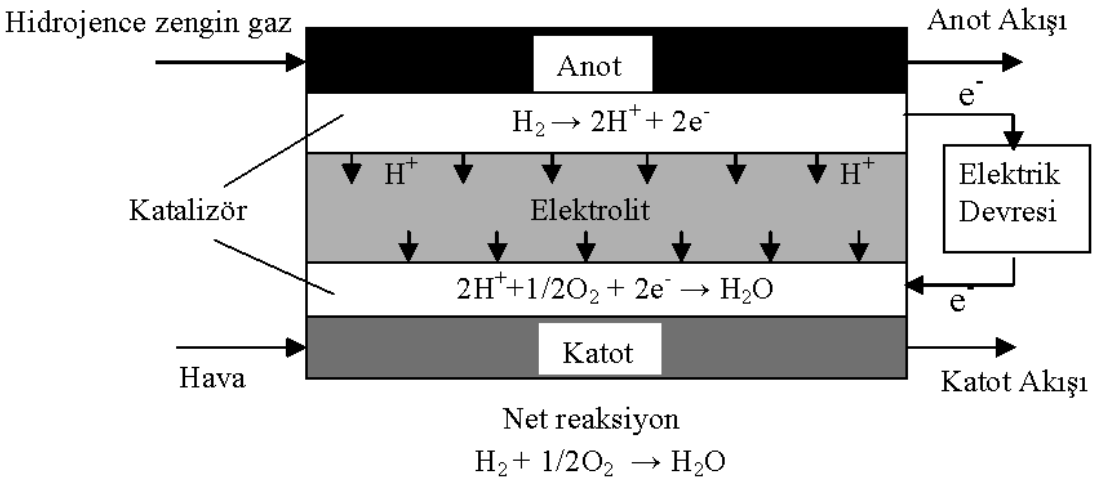
Burada, G_0, Gibbs serbest enerjisini, ΔH, Entalpi değişimini, T Mutlak sıcaklığı, ΔS, Entropi değişimini, W_{elk}, Elektriksel yapılan işi, Φ, Potansiyel farkı, Q, Elektrik yükten oluşan şarj miktarını, F, Faraday sabitini, n, Taşınan elektron sayısını (burada 2 alınır) gösterir.

Bir yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum voltaj (4.8) ifadesi ile verilir.

İdeal şartlarda yani hiçbir kayıp olmadan hidrojen yakıt hücresinden elde edilebilecek hücre voltajı (4.8) iken pilde yakıt geçişiyle meydana gelecek kayıplarda bu voltaj değeri düşer. Elektrokimyasal olaylarda indirgenme reaksiyonun voltaj ifadesini reaksiyona giren ve çıkan ürünlerin elektrot potansiyeli, sıcaklık ve aktiflikleri ile ilişkilendiren denklem Nerst denklemi olarak bilinir ve (4.9) ile verilir [47].

$$\Phi_{Nerst}(\mathrm{T},\mathrm{P}) = -\frac{G_0}{2F} - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}\ P_{O_2}{}^{1/2}}\right) \tag{4.9}$$

Bir yakıt hücresinin temelde çalışma prensibi suyun hidroliz olayının tersi gibi düşünülebilir. Şekil 4.4'de anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ile birlikte çalışma prensibi de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Yakıt hücresi anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ve çalışma prensibi

Anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar ile elektrotlar arasında oluşan potansiyel fark sonucu arada bulunan elektrolit üzerinden iyonik kütle ve yük aktarımı başlar. Reaksiyon sonucunda atık ısı ve su oluşur.

Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 4.4'de özetlenmiştir [48].

Tablo 4.4 Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajları
Yakıt esnekliği yani H_2'nin nereden elde edildiği önemli değildir.	Yüksek teknoloji gerektirir.
Yüksek kalitede kesintisiz güç sağlaması	İlk kurulum maliyetleri yüksek
Emisyon oranları yok denecek kadar az, çevreci	Hidrojenin depolanması sorunludur.
Sistemde hareketli parça olmamasından dolayı mekanik anlamda bakım gerektirmemesi	

Tablo 4.4 Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları (devamı)

Atık olarak ortaya çıkan ısının geri dönüşüm olarak kullanılma olanağı vardır.	
İstenilen ölçeklerde yakıt pili yapılabilmesi	
H_2'nin çok bol olması	
Enerji verimliliğinin yüksek olması	

4.4 Güneş Pilleri (GP)

Yunanca "phos" ışık ve Alessondra Volta anısına voltaik kelimelerinden oluşan fotovoltaik kelimelerinden oluşan fotovoltaik etki 1839 yılında A. D. Becquerrel tarafından geliştirilmiştir.

Güneşin Dünya üzerine yaydığı ışınları kullanarak enerji üreten sistemlere güneş pilleri denmektedir. Güneş ışınları bol, bedava, kolay ulaşılabilir olması bu enerjinin depolanması ve kullanımı için araştırmacıların çok eski yıllardan beri ilgisini çekmiştir. Kullanım alanları; uzay, sanayi, evsel, askeri, teknolojik ev aletleri gibi çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Güneş enerjisi temiz ve bol bulunan bir enerji kaynağı olduğu için yenilenebilir enerji kaynakları içinde en baş sıralarda yer alır.

Güneş pilleri, üzerine düşen güneş ışınlarını yarı iletken malzemeler aracılığı ile enerjiye dönüştüren sistemlerdir. Tıpkı diğer pillerde olduğu gibi birim hücreler bir araya gelerek paneller, paneller de bir araya gelerek modüller, modüller de bir araya gelerek yığınlar oluşarak MW düzeyinde güç elde etmek mümkündür. Güneş pillerinin çalışma ve verimlerini etkileyen önemli faktörler, sıcaklık, yüzey alanı, ışınların geliş açısıdır.

Güneş üzerinde saniyede 10^{38} adet fizyon tepkimesi gerçekleşirken 3.8 10^{26} joule değerinde enerji açığa çıkar. Bu enerjinin Dünya'ya gelen kısmı sadece 2.2 milyarda biri kadardır. Güneş enerjisinden termal ve fotovoltaik yöntemler ile enerji elde etmek mümkündür.

4.5 Sıvı Metal Piller (SMP)

Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi Dünya'daki fosil yakıtlı enerji kaynakları sınırlı, yenilenebilir enerji kaynakları ise kısıtlıdır. Gelişen teknoloji, artan Dünya nüfusu ve yaşam şartlarından dolayı enerji talebindeki artış her geçen gün daha da hızlanmaktadır.

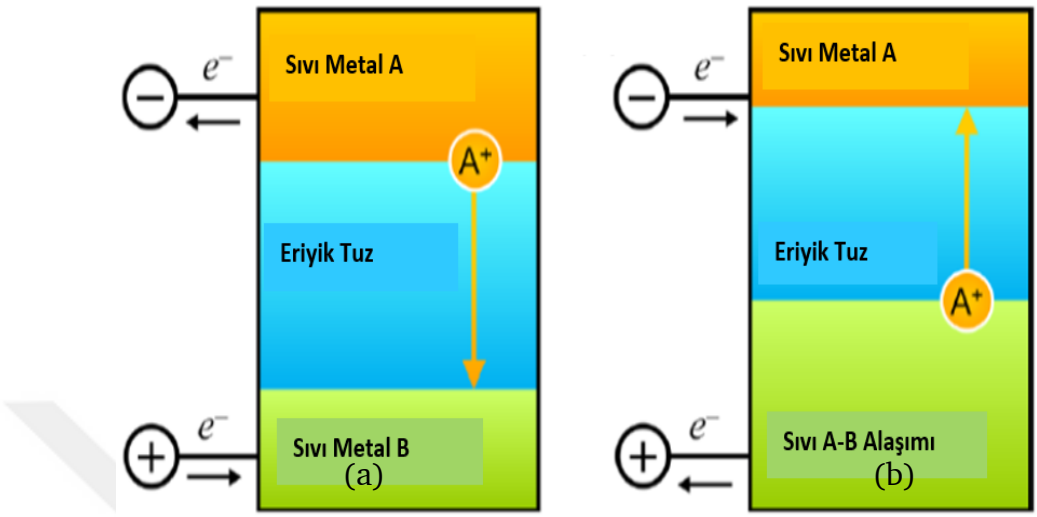
Fosil tipi geleneksel yakıtların hem sınırlı olmaları hem de çevreye verdikleri zararlardan dolayı alternatif enerji kaynaklarına yönelme olmuştur. Yenilebilir enerji kaynakları adı altında (güneş, rüzgar, su dalgaları vb.) çalışmalar hız kazanmıştır. Aynı zamanda bu çalışmalara devletler tarafından teşvik edici finansal destekler sağlanmaktadır.

Gerek fosil yakıtlar gerekse yenilenebilir enerji kaynakları olsun hepsinin ortak amacı enerji ihtiyacını (örneğin elektrik enerjisi) karşılamaktır. Yenilenebilir enerji kaynaklarında son yıllarda verim artırıcı önemli gelişmeler olmasına rağmen temel sorun enerjinin depolanma sorunudur.

Sıvı metal piller enerji depolanmasında hem verim hem de uzun ömürlülük bakımından aday teknolojilerdendir. Enerji tüketiminin zirve yaptığı dönemlerde yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji depolama sorunlarına SMP'ler aracılığı ile çözüm bulunabilir. Geleneksel pil teknolojileri ile mesken ve endüstriyel kullanımlar için enerji depolama kapasiteleri yeterli değildir.

Sıvı elektrokimyasal hücrelerin geçmişi yaklaşık yüz yıl öncesine alüminyum saflaştırma proseslerine dayanırken son zamanlarda enerjinin, ucuz maliyet, sürekli olması, büyük ölçeklere genişleterek depolama kapasiteleri vaat etmesi bu teknolojiye yeniden ilgi duyulmasını sağlamıştır.

Bir sıvı metal pilin genel yapısı Şekil 4.5'de gösterilmiştir [43]. Bu tip pillerde sıvı haldeki 2 metal elektrot yine sıvı halde olan elektrolit ile yoğunluk farkından dolayı karışmadan pil içinde ayrı ayrı bulunabilir.



Şekil 4.5 Sıvı metal pillerin a) deşarj ve b) şarj durumu

A ve B metalleri arasında oluşan etkileşim ile ortaya çıkan potansiyel fark (hücre voltajı) termodinamik sürükleyici kuvvet görevini görür. Pil deşarj olurken negatif elektrot katmanı (A metali), incelerek yani elektrokimyasal olarak A metali (4.10) ifadesi ile oksidize olur

$$A \rightarrow A^{z+} + ze^{-} \tag{4.10}$$

Katyonlar elektrolit malzeme içinden iletim yolu ile geçerek pozitif elektrota ulaşırlar. Bu sırada yayınlanan elektron harici bir kanal üzerinden geçirilerek elektrik enerjisi elde edilmiş olur. Negatif elektrotta meydana gelen incelmenin tam tersine pozitif elektrot katmanında kalınlaşma olur. Pozitif elektrot üzerinde oluşan A-B alaşımında katyonlar (4.11) ifadesi ile;

$$A^{z+} + ze^{-} \rightarrow A \tag{4.11}$$

formuna dönüşürken, şarj esnasında bu olaylar dışardan enerji aktarımı ile tersine döndürülür.

Sıvıların elektrokimyasal özelliklerinden faydalanılması ile elektrometalurji alanında metallerin saflaştırılması işlemleri 1920'li yıllarda Amerikan alüminyum şirketi Alcoa tarafından başlatılmıştır. Yine Hoopes tarafından 1922 yılında saf alüminyum üretiminde üç katmanlı yoğunlukları farklı sıvı formlu malzemeler kullanılmıştır [43].

Agruss tarafından geliştirilen pil modelinde Na-Sn elementleri elektrot olarak, NaCl ve NaI bileşikleri de sıvı halde elektrolit olarak kullanılmıştır. Pilin çalışma sıcaklığı 973 K, akım yoğunluğu 0.7 A/cm^2, coulombic verim %95 ve 0.33-0.43 V olarak verilmiştir [49].

General Motor, Na-Sn bimetalik piller yerine iyileştirme çalışmaları ile elektrot malzeme yerine K-Hg, elektrolit malzeme olarak KOH, KI ve KBr bileşikleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda K-Hg sıvı metal pillerinde akım yoğunluğu 087 mA/cm^2, Coulombik verim %90-95 olarak bulunmuştur [43].

Agruss ve Karos tarafından geliştirilen K-Hg pilleri [43] ile termal rejeneratif sistemi birlikte kullanarak 0.7 mV/cm^2 güç yoğunluğu, ayrıca ısının elektrik enerjisine dönüştürülme verimi %3 olarak bulunmuştur.

Na-Hg bimetalik pilleri Atomik firmasında uzay enerji santrali için nükleer reaktörden elde edilen ısının elektrik enerjisine dönüşümü için 943 K – 963 K sıcaklıklarda çalışan pilde civa korozyonu yüzünden sistem başarılı olamamıştır. Bimetalik piller üzerine çalışan bir diğer şirket Argon ulusal laboratuvarıdır. Çalışmalarda negatif elektrot olarak Na, Li, pozitif elektrot olarak Pb, Sb, Bi elementleri kullanılmıştır. Bir diğer çalışmada ise pozitif elektrot olarak S, Se ve Te denemeleri yapılmıştır [43].

Yapılan çalışmalarda Na-Bi pillerinde Na temelli pillerde genel olarak pilin teorik şarj kapasitesini deşarj kapasitesinin üstüne çıkarmak mümkün olmamıştır. Bunun başlıca sebepleri ; yaklaşık 808 K – 923 K sıcaklıkta 0.4 cm kalınlıkta ayırıcı elektrolit ile çalışan pilde şarj-deşarj akım yoğunlukları 1.1 A/cm^2 kadar yüksek bir değere ulaşmıştır. Yüksek akım yoğunlukları elektron difüzyon kısıtlamalarının yanında elektron-elektrolit ara yüzeyinde metaller arası bileşik oluşumuna sebep olmuştur. Sonuç olarak coulombik verimin %80 den az oluşu ve yüksek öz deşarj

oranları görülmüştür [50]. Olumsuz bu durumu düzeltmek için sıvı elektrolit yerine katı halde β- Alümina seçilerek Na pilleri geliştirilmiştir [51,52].

SMP'lerin performansı için erimiş tuz elektrolitlerin seçimi ve özellikleri kritik öneme sahiptir. Aday elektrolitlerin şarj olabilir sıvı metal pillerde (SMP) çalışabilmesi için aşağıdaki özellikleri taşıması beklenir.

- Düşük erime sıcaklığı (pil çalışma sıcaklığı için önemlidir)
- Metal çözünürlüğünün düşük olmalıdır
- İyon geçişlerinde tersinmez sürece sahip olmalı
- Arada olması gerektiği için yoğunluğu elektrotların yoğunluk değerinin arasında olmalı ve elektrotlar ile karışmamalı
- İyonik iletkenliği ve enerji verimliliği yüksek olmalı

Metal elektrotların, elektrolit içinde çözünmesi pilin çalışma performansını olumsuz etkiler şöyle ki bu durum yüksek öz deşarj ve düşük coulombik verime sebebiyet verir.

Termodinamik etkiler ve elektrik iletim çalışmalarında uygun metal-metal halide çözeltileri oluşturmak için metaller üzerine bir dizi çalışmalar yapılmıştır . Uygun ve birbirine uyumlu elektrot – elektrolit çiftleri seçimi önemlidir [53].

Sıvı sezyum, eriyik Sezyum halide tuzları ile tamamen karışabildiği halde sıvı lityum tüm alkali metaller içinde en düşük çözünürlüğe sahiptir. Benzer şekilde sıvı toprak alkali metallerin, eriyik toprak alkali tuzları içindeki çözünebilirliği . ($Mg < Ca < Sr < Ba$) atom numarası ile artmaktadır. Hem alkali hem de toprak alkali sıvı metaller için uygun halide eriyikler içinde halojenür atom sayısı artarken metalin çözünebilirliği artmaktadır ($F < Cl < Br < I$) [43].

Netice olarak çalışmalar göstermiştir ki metalin eriyik içindeki çözünürlüğü eriyikte sadece tek metal katyonu olması ile maksimum değere ulaşırken, tersi olarak eriyik içinde katyon çeşitliliği olduğunda metal çözünürlüğü azalma eğilimindedir. Bu durum daha önce anlatılan düşük sıcaklıklarda pilin çalışmasında metal çözünürlüğün azalmasına benzer bir durumdur.

Bukun ve Ukshe'nin [54] çalışmaları Mg metalinin çözünürlüğünün yabancı katyonlar devreye girdiğinde (Ba, Ca, K, Na, Li vb.) azaldığını göstermişlerdir.

Sharma [55] tarafından yapılan çalışmada Ca elementinin kalsiyum klorit çözeltisi içinde 1073 K sıcaklıkta Ca'un, Cu 30-70 oranlarında alaşımlanması ile % 2.1 mol çözünürlük oranını % 0.3 mol çözünürlük oranlarına kadar indirebilmiştir.

Eriyik tuz elektrolitlerde yabancı katyonların kullanılmasında, katyonların sıvı metal elektrotlar ile tersinmez tepkimeye girerek yeni bileşikler oluşturabilme olasılıkları göz önüne alınmalıdır. bu tür tepkimelerin olması akım değerlerinde sapmalara neden olarak pil işleyişini olumsuz olarak etkiler.

Seefurth ve Sharma [56], lityum metalinin LiCl-KCl ile 648 K – 773 K sıcaklık değerlerinde etkileşimlerini incelemişlerdir. Li metalinin KCl ile tepkimeye girerek LiCl ve sıvı K oluşturması (4.12) ile verilmiştir.

$$Li(sıvı) + KCl(sıvı) \rightarrow LiCl(sıvı) + K(sıvı) \tag{4.12}$$

(4.12) reaksiyonundan sonra da (4.13) reaksiyonu gerçekleşir.

$$K(sıvı) \rightarrow K(gaz) \tag{4.13}$$

Bu çalışmaya göre Li için elektrolit seçiminde yüksek sıcaklık ve saf Li seçilmelidir. Metal halide tuzların yoğunluk fonksiyonu (4.14) ifadesi ile verilir.

$$\rho = (\sum_{i} (w_i)\rho_i)^{-1} \tag{4.14}$$

(4.14) ifadesinde ρ_i i. bileşenin yoğunluğu, w_i i. bileşenin kütlesel kesridir.

Elektrolit seçiminde eriyik tuzun ayrışma /çözülme potansiyel değeri de önemlidir. Bu ayrışma potansiyel değeri pilin maksimum ulaşacağı potansiyel değerini sınırlar. Pillerde elektrolit olarak Li [57,58], Na [50], Mg [59], Ca [59, 60] tabanlı malzemelerin önceki çalışmalarda kullanıldığı görülür.

Özetle;

Elektrolit malzemesi anot ve katot ile reaksiyona girmemelidir veya çok düşük oranlarda reaksiyon olmalıdır.

- Elektrotlar aracılığı ile reaksiyona giren ürünlerin elektrolit üzerinden difüzyon yolu ile hızlı bir biçimde iletilmesi gerekir.
- Akım toplama malzemeleri elektrot ve elektrolit ile uyumlu ve stabil olmalıdır.
- Elektrolit iletkenliği omik polarizasyon değerinden daha büyük olmalıdır.

Sıvı metal pillerde elektrolit malzemesi bir köprü vazifesi görür ve iyonların iletimi gibi kritik bir görevi vardır. Bu yüzden elektrolit malzemenin korozif etkilere sahip olmaması veya korozif etkilerinin perdelenmesi, iyonik iletkenliğinin yüksek olması, ayrıca pil içindeki kalınlığı önem pil performansı için önemli etkenlerdir. İyonik iletkenlik sıcaklık ile ilişkili bir kavram olup bu yüzden ortam sıcaklığı da iyonik iletkenlik için önemlidir. Tablo 4.5'de bazı elektrolit malzemelerin iletkenlik değerleri gösterilmiştir [61].

Tablo 4.5 Bazı elektrolit malzemelerin ortam sıcaklığında iletkenlikleri

Elektrolit	Spesifik İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
Sulu elektrolitler	$1 - 5\ x\ 10^{-1}$
Eriyik tuz	$\sim 10^{-1}$
İnorganik elektrolitler	$2\ x\ 10^{-2} - 10^{-1}$
Organik elektrolitler	$10^{-3} - 10^{-2}$
Polimer elektrolitler	$10^{-7} - 10^{-3}$
İnorganik katı elektrolitler	$10^{-8} - 10^{-5}$

4.5.1 Sıvı Metal Pillerde Pil Performansı

1960 senesinde Ulusal Argon Laboratuvarında başlayan çalışmalar, 2006 senesinden beri MIT'de sıvı metal pillerin geliştirilmesi üzerine halen devam etmektedir. Na-Bi ile başlayan araştırmalar kısa sürede Mg-Sb ve Li-Pb-Sb kimyalarındaki düşük maliyet ve yüksek coulombik verimler yüzünden bu malzemeler üzerine yoğunlaşma sağlamıştır.

Sıvı metal pillerin test çalışmaları yapılırken öncesinde bir dizi işlem gerekir. Bunlar; negatif akım toplayıcıların negatif elektrot sıvı metal banyosuna daldırma ve yeteri kadar bekletilmesi işlemidir. Bu konuda Bader ve Bursea [62], bir çok metalin sıvı sodyum içinde 773K – 973 K sıcaklıklarında temas ettirilmiş ve metallerin çok iyi şekilde ıslandığını görmüşlerdir. Diğer önemli husus aktif pil bileşenlerinin atmosfer ortamına maruz kalmamaları için önlem alınmasıdır. Metal halide tuzların havadaki nemi emme eğilimlerinden dolayı nem almamış kuru tuzların kullanılmasına özen gösterilmelidir. Piller çalışırken hermetik olarak çok iyi izole edilmelidir.

4.5.2 Kullanılan Bazı SMP Hücreleri

Yapılan çalışmalarda SMP'ler için bazı hücrelerin çalışmaları ve performans testleri yapılmıştır. Kısaca bu hücreler aşağıda anlatılacaktır.

4.5.2.1 Na-Bi Hücreleri

Bu hücre tipinde kullanılan elektrolit NaF-NaCl veya NaI olmuştur. Hücrenin çalışma sıcaklığı 833 K'dir. Yapılan çalışmalarda coulombik verim %80, pil verimi ise %60 olarak bulunmuştur. Na elektrotu için maliyet 470$/kWh iken Bi elektronda enerji üretim maliyeti 770$/kWh olduğundan, enerji üretim maliyetleri ile yüksek öz deşarj durumları göz önüne alınarak çalışmadan vazgeçilmiştir.

4.5.2.2 Mg-Sb Hücreleri

Na tabanlı pillerdeki olumsuz durumlardan dolayı çalışmalar Mg elementinin negatif elektrot olarak çalışılmasına yönelmiştir. Mg elementinin en önemli özelliği arasında diğer alkali ve toprak alkali metaller arasında elektrolit içinde en düşük çözünürlük oranına sahip olmasıdır. Pozitif elektrot olarak ise Bi yerine Sb elementi seçilmiştir. Maliyet olarak Sb elementi neredeyse Bi elementinin yarısı kadardır [43].

Mg-Sb hücreleri 973 K sıcaklıkta elektrolit olarak NaCl, KCl, $MgCl_2$ kullanılarak testleri yapılmış test sonuçlarında %94 coulombik verim, elektrolit iletkenliği bakımından 0.8 S/cm, akım oranı 50 mA/cm^2 ile pil voltajı verimi %73 civarında

bulunmuştur [63]. Aynı çalışmada maliyet düşük voltaj eldesi yüzünden bu pillerin pratikte uygulanması uygun görülmemiştir.

4.5.2.3 Li-Pb-Sb Hücreleri

Elektrolit içinde Mg elementinden sonra düşük çözünürlüğe sahip bir diğer element Li elementidir. Diğer bir açıdan bakarsak Li tabanlı tuzların iyonik iletkenliği Mg tabanlı olanlara nazaran da daha iyidir. Bu bakımdan araştırmalar Li tabanlı hücrelere kaymıştır.

Pil çalışma sıcaklığını etkileyen bir diğer önemli husus önceki bölümlerde de anlatılan halide tuzların erime sıcaklığıdır. Li tabanlı halide tuzlarda bu değer daha düşüktür.

Li tabanlı pillerde, Li negatif elektrot, Sb pozitif elektrot ve uygun tabanlı elektrolit ise hücre voltajı 0.92 V değerlerde görülmüştür. Sb elementinin erime sıcaklığı 904 K iken sıcaklık artışı ile malzeme özelliklerine bağlı olarak pilde korozyon etkileri başlar ve korozyon pil malzemelerinde verimi düşüren önemli bir etkendir. Alaşımlama teknikleri ile erime sıcaklıklarını düşürmek mümkündür. Alaşımlamada kullanılabilecek elementler Zn, Cd, Hg, Pb arasından seçilebileceği gibi aday elementler araştırmalara konudur. Sn ve Bi gibi elementler fiziksel ve kimyasal koşulları sağlamalarına rağmen maliyet bakımından tercih edilmezler [43].

Li tabanlı piller enerji üretim maliyetleri bakımından 100$/kwH ve 100$/kW çıtasının altında kaldıkları için sıvı metal pil teknolojilerine aday olarak durmaktadırlar. Li elementi elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde en çok çalışılan elementler arasındadır.

Li elementi elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde en çok çalışılan elementler arasındadır.

4.5.3 Sıvı Metal Pil (SMP) Yapısı

Sıvı metal pil yapısının geleneksel pil anlayışına uygun olan düşünceden tek farkı, elektrot ve elektrolitin sıvı halde olması ve yoğunlukların buna uygun olarak

seçilmesi ayrıca seçilen malzemelerin birbirine karışmayan cinsten olması gösterilebilir.

Sıvı metal pil tasarımında pil malzemelerini içinde tutan tankın sızdırmazlığının sağlanması (atmosferik olaylardan soyutlanması) önemli olup, negatif akım toplayıcılar, pozitif akım toplayıcılar, elektriksel yalıtım da malzeme seçiminin yanında pil tasarımında önem kazanmaktadır.

4.5.3.1 Negatif Akım Toplayıcılar

Bir pil tasarımında düşünülen negatif akım toplayıcılar; düşük maliyetli malzemeden olması, yüksek elektrik iletkenliğe sahip, pil içinde kullanılan malzemelere karşı korozyon direncine sahip olması gibi özelliklere sahip olmalıdır.

Eriyik haldeki metaller ile uyumlu seçilecek genelde paslanmaz çelikten düşük karbonlu seçilebilecek birçok malzeme vardır [64]. Pil malzemesi içinde bulunabilecek oksijen ve nitrojenin korozif etkileri artırıcı özellikleri bakımından bu malzemelerin en az seviyeye düşürülmesi önem kazanır [65].

Toprak alkali metallerin, saf demir ve ısıya dayanıklı metallerin korozif etkilerine karşı literatürde bir data yoktur . Negatif akım toplayıcı malzemenin aynı zamanda elektrolit ile de uyumlu olması, birbirleri ile etkileşimlerine dikkat edilerek seçilmesi önem arz eder.

4.5.3.3 Pozitif Akım Toplayıcılar

Pozitif akım toplayıcı malzeme seçiminde öncelik pozitif elektrot malzemeye uygunluktur. Elektrot olarak kullanacak malzemede seçilecek pozitif akım toplayıcı malzemenin çözünmemesi gerekir.

Pil çalışma sıcaklığı dikkate alınarak, bu sıcaklıkta malzemenin korozif direnci, elektrotlar ile bileşik yapmaması gibi etkenler dikkate alınarak seçim yapılmalıdır. Pozitif akım toplayıcılar için aday malzeme çalışmaları yapılmış sıvı antimonun (Sb) tüm bilinen metaller ile bileşik yaptığı sadece tungsten ve grafit malzemenin sıvı Sb ile karışmadan bir arada bulunduğu görülmüştür [66].

4.5.3.4 Elektriksel Yalıtım

Sıvı metal pillerin tasarımında, pozitif elektrot ile negatif elektrot arasında yalıtım amaçlı dielektrik bir malzeme ile yalıtım yapılır. Bu izole işlemler arasında tankın mühürlenmesi, kılıflar ve elektrolit için astarlar sayılabilir. Seçilecek malzemenin aynı şekilde elektrot ve elektrolite karşı korozyon direnci olması gerekmektedir. Sıvı Na için seçilebilecek yalıtım malzemesi BN, Al_2O_3, ve BeO uygun, Na, Na-Pb, Na-Bi, Na-Sn alaşımları ve sıvı Li için uygun yalıtım malzemeleri ise , BeO, $Y_3Al_5O_{12}$, ThO_2, $CaZrO_3$, Y_2O_3, $MgAl_2O_4$ ve AlN olarak sayılabilir [60].

4.5.3.5 Mühürleme

Sıvı metal pillerde atmosferik etkenlerin pil tankının içerisine nüfuz ederek girmesini engellemek yani içeride bulunabilecek oksijen, nitrojen, ve nemin ikincil reaksiyonlara sebep olmalarını engellemek için hermetik bir sızdırmazlık ortamının sağlanması gerekir. Pil içine sızacak bu istenmeyen etkenler pilde korozif etkilere sebep olarak pil çalışmasını etkiler verim düşmesine sebep olabilirler.

SMP'ler yüksek sıcaklıklarda çalışan piller oldukları için seçilecek sızdırmazlık malzemelerinin sahip olması gereken özellikleri arasında en başta, uygun genleşme katsayılarına sahip olmaları, termodinamik olarak kararlı yapıda olmaları ayrıca elektriksel olarak yalıtkan malzeme olması gerektiği sayılabilir.

Mühürler genel anlamda iki kısımda incelenebilir. Bunlar basınçlı mühürleme ve yapışkan mühürlemedir. Basınçlı mühürlemede, malzemeler mekanik yük altında sıkıştırma contası ile sızdırmazlık sağlanırken, yapışkan contalamada ise iki malzeme arasındaki boşluklar yapışkan contalar ile sızdırmaz hale getirilir.

4.5.4 Sıvı Metal Pillerde Isı Yönetimi

SMP'lerde genel olarak ısıyı yönetmek için uğraşılması gereken konular başında, yüksek sıcaklıklarda çalışan nesnelerin kontrollü soğutma işlemleri ile termal ısı dalgalanmalarında pilde en az kayıpların sağlanması sayılabilir. Yüksek ısıdan dolayı ısı sızdırmazlığı açısından uygun conta seçimi önemlidir.

Pil içinde üretilen ısı, akım cinsinden ifade edilebilir. Üretilen ısıyı Q ile gösterirsek, akım ifadesi I, (4.15) ile aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$I = z.F.n_X \tag{4.15}$$

burada n_X ($\frac{mol}{s}$), tepkimeye giren X malzemesinin indirgenme veya yükseltgenme miktarıdır.

Pil içinde üretilen veya tüketilen tersinir entropik ısı şarj veya deşarj süreci için (4.16) ifadesi ile verilir.

$$Q_{tersinir} = n_X(-T\Delta S_{pil}) \tag{4.16}$$

Nerst denklemine göre,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{4.17}$$

Termonötral potansiyel E_{th} ifadesi ise,

$$E_{th} = \Delta H_{pil}/(zF) \tag{4.18}$$

$$Q_{tersinir} = -I(E_{denge,pil} - E_{th}) \tag{4.19}$$

Eğer sistemde coulombik kayıp olmadığı (yani joule ısı kaybı) yaklaşımını kabul edersek tersinmez ısı, akım yoğunluğuna bağlı olarak,

$$Q_{tersinmez} = I\sum_i \eta_i \tag{4.20}$$

burada I akım, η_i akım yoğunluğudur.

Şarj ve deşarj süresince üretilen ısı,

$$Q_{\text{üretilen}} = Q_{tersinir} + Q_{tersinmez} \tag{4.21}$$

İyi bir ısı yönetimi sağlanan pilde çevreye atılan ısı ile üretilen ısının birbirini dengelemesi beklenir.

$$Q_{\text{üretilen}} = Q_{kayıp} \tag{4.22}$$

Çevreye atılan ısı, konvektif, kodaktif ve radyoaktif ısı transferi ile olabilir. Netice olarak pilin ısıl olarak yalıtımı ve soğutma sistemi, ısı yönetiminde önemli olacaktır. Piller ile ilgili termodinamik bağıntılar EK B'de verilmiştir.

Bu tez çalışmasında sıvı metal piller için magnezyum piniktit ailesinden Mg_3N_2 ve Mg_3P_2 malzemelerinin elektrolit olarak kullanılabilmesi için çeşitli özellikleri incelenmiştir. Pillerin çalışma sıcaklıkları açısından erime noktası, iyonik hareketlilik için difüzyon katsayıları, statik ve dinamik özelliklerin yanında malzemelerin mekanik özellikleri (bulk, shear ve young modülleri) ve termodinamik özellikleri hesaplanmıştır. Magnezyum tabanlı pillerde daha önce bu iki aday elektrolit hiç kullanılmamıştır. Bulunan sonuçlar ileride yapılacak teorik ve deneysel çalışmalara ışık tutacaktır.

5
SIVI METAL PİLLER İÇİN ADAY ELEKTROLİTLERİN ARAŞTIRILMASI

5.1 Simülasyon Yöntemi

Sıvı metal yakıtlı piller için aday elektrolitlerin Moleküler Dinamik Simülasyon (MDS) yöntemi ile incelenebilmesinde kullanılmak üzere simülasyon programı olarak MOLDY [67], işletim sistemi olarak da UNIX işletim sistemi seçilmiştir.

MOLDY, seçilen materyallerin moleküler dinamik simülasyonunu önceden belirlenen şartlarda gerçekleştirebilen C bilgisayar dilinde yazılmış, açık kodlu, lisansız bir bilgisayar simülasyon programıdır. Bu program sayesinde katı poliatomik moleküller, moleküller, atomlar, iyonlar ve karışım toplulukları incelenebilir. Program kısa mesafeli kuvvetleri hesaplamak için komşu hücre metodu (link cell), uzak erişimli elektrostatik kuvvetleri hesaplamak için ise Ewald toplama tekniğini kullanır.

Program simülasyonu yaparken, sabit parçacık sayısı N, sabit hacim V, sabit enerji E, (NVE), sabit parçacık sayısı N, sabit hacim V, sabit sıcaklık T, (NVT), sabit parçacık sayısı N, sabit basınç P, sabit sıcaklık T, (NPT) gibi istatistik toplulukların, termodinamik ortamların seçilebilmesine olanak sağlar. MOLDY programı kullanıcıya bir çok potansiyel ile (Lennard – Jones, Buckingham, MCY gibi) çalışma olanağı sağladığı gibi araştırmacı dilerse kendi geliştirmiş olduğu yeni potansiyel türünü de tanımlayabilir. Program, istatistiksel topluluklar, sınır koşulları, zaman integrasyonu, hız ve birimlerin, fiziksel olarak analiz yapılabilmesine olanak sağlayan bilgisayar kodlarından oluşmuştur. Bu bağlamda kullanıcıyı sınırlandıran şey, simülasyonun yapılacağı sistem gereksinimlerini sağlayacak uygun hızda ve belleğe sahip bilgisayar veya paralel çalışan bilgisayar sistemleridir.

Programda sistem için belirlenecek potansiyel seçimi ve sisteme tanıtılması simülasyonun amaca hizmet edebilmesi için çok önemlidir. Uygun potansiyelin tanıtılması ile kuvvet, buradan da statik, dinamik ve termodinamik özellikler hesaplanabilir.

MOLDY programı, istenilen simülasyonu gerçekleştirebilmesi için gerekli girdi (control) dosyası içinde sistemin genel karakteristiklerinin – yapısının tanımlanacağı bir dosyaya ihtiyaç duymaktadır. Bu dosyada hangi element veya molekül, molekülü oluşturan atom sayıları, atom ağırlıkları, atomların yerleşimleri, sistemin hacmi, sıcaklık, basınç, simülasyon adım sayısı gibi parametrelerin uygun şekilde yazılmış olmalıdır. Eğer programa tanıtılan girdi dosyamız belirtilen adımlar sonrasında başarı ile tamamlanırsa program çıktı dosyası (output) ile sonuçlanır.

Her ne kadar fiziksel olmayan girdiler program tarafından ya simülasyon başlangıcında veya ortasında hata vererek son bulsa da buradan, her simülasyon sonucunun fiziksel olarak anlamlı olacağı sonucu çıkmaz. Araştırmacı bulduğu sonuçları mutlaka kontrol amaçlı deneysel veriler ile karşılaştırmak zorundadır ki simülasyon tekniği olarak birinci kontrol mekanizması mevcut deney verileri ile simülasyon verilerini karşılaştırmaktır. Kullanıcı karşılaştırılabilecek deneysel veriye sahip değilse kuantum hesaplamalı veriler ile (first principle) kendi sonuçlarını karşılaştırabilir.

Simülasyona başlamadan önce;

1. Malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilmesi, örgü sabitinin belirlenmesi,
2. Seçilen malzeme için deneysel veya kuantum hesaplamalı verilerin literatür taraması,
3. Sistemde kullanılacak etkileşim potansiyelinin seçimi,
4. Seçilen potansiyel için parametrelerin ayarlanması,
5. Seçilen malzemeyi oluşturan atomların, atom ağırlığı, yük, örgü içindeki yerleşim koordinatları gibi parametrelerin simülasyon programına girilmesi,

6. Adım sayısı, adım aralığı, basınç, sıcaklık, seçilecek istatistik topluluk (NVE, NPT vb.), dengelenme zamanının belirlenmesi gibi parametrelerin belirlenmesi,

işlemlerinin sırası ile yapılması simülasyon öncesi yapılması gereken ön hazırlıktır.

Simülasyon eğer başarı ile sonuçlanırsa NVE simülasyonu ile enerji minimizasyonu, XRD ile yapı kontrolü yapıldıktan sonra sırası ile,

1. RDF (Radyal Dağılım Fonksiyonu) grafikleri
2. MSD (Ortalama Kare Yerdeğiştirme Mesafesi) grafikleri
3. Atomik Üç Boyutlu Görüntü grafikleri

çizilir.

1 No'lu adım ile elde edilen grafiklerden en yakın komşu atom mesafelerine bakılarak simülasyondan gelen sonuçlar ile deneysel verilerin karşılaştırması yapılmalıdır. 1, 2 ve 3 No'lu adımlardan elde edilen grafikler ile malzemenin sıcaklık değişimine göre katı-sıvı faz durumlarına geçiş evreleri deneysel veriler ışığında kontrol edilir.

Simülasyon çalışmaları için uygun potansiyel seçimi ayrıca bu potansiyel içinde yer alan parametrelerin incelenecek malzemeye uygun olarak ayarlanması gerekir. Potansiyel parametrelerinin ayarlanabilmesi bazen doğrudan literatürden bulunabileceği gibi bazen de araştırmacı için günler, haftalar hatta aylarca süren bir çalışma gerektirebilir. Potansiyel parametrelerinin ayarlanabildiği özel geliştirilmiş programlar vardır.

Bu tez çalışması boyunca potansiyel parametrelerinin ayarlanmasında GULP (General Utilized Lattice Program) [16] kullanılmıştır. Simülasyondan çıkan verilerin grafiksel analizi için OriginPro 8.5 grafik programından yararlanılmıştır. Bragg X-ışını saçılma açılarının kontrolü için Vesta-win64 programı kullanılmıştır. Atomik görüntüler için ise UNIX işletim sistemi üzerinde VMD programı kullanılmıştır.

Genel olarak seçtiğimiz potansiyelin ilk sonuçlarını görmek için MOLDY programında NVE istatistik topluluğu seçilerek simülasyon denemeleri yapılmış

olup sıcaklık (T)'nin zamana göre değişim ve toplam enerji (E)'nin sıcaklığa göre değişimine bakılmıştır. T sıcaklığının sabit, toplam enerjinin de korunup korunmadığı simülasyon sonuçlarından control edilmiştir. Daha sonra (NPT) simülasyonunda, sıcaklık değerleri 300 K'den başlayarak 50 K veya 100 K artışlar ile erime görülene kadar malzemenin ısıtılması ile devam etmiştir. NVE simülasyonu malzemenin ısıtılması (V) hacmi sabit tutulduğu ve tedrici olarak ısıtma olmadığı için malzeme doğrudan istenilen sıcaklığa gelmiş şekilde kabul edilir. NVE simülasyonu fiziksel olarak anlamlı sonuçlanan potansiyel ile NPT simülasyon yapılarak systemin fiziksel özelliklerinin sıcaklıkla değişimi incelenir. Sıcaklık 300 K'den başlatılarak tahmini erime sıcaklığının 500-600 K üzerine kadar kademeli olarak sıcaklık artırılır. NPT simülasyonunda hesaplanan fiziksel özelliklere katı → sıvı faz geçişinin belirtileri literatürdeki erime sıcaklığı ile uyum içinde ise ayarlanan potansiyel parametreleri kabul edilebilir olur.

Mg_3N_2 malzemesi için yaklaşık 103 simülasyon çalışması yapılmış bunların sadece 35 kadarında program sorunsuz şekilde tamamlanmıştır. Her bir çalışma simülasyon kutusunun boyutuna ve programın çalıştığı bilgisayarın kapasitesine göre değişmekle beraber i3-i5 işlemcili ortalama bir bilgisayar ile seçilen sıcaklık başına;

1x1x1 simülasyon kutusu boyutlarında 2 saat,

2x2x2 simülasyon kutusu boyutlarında 4 saat,

4x4x4 simülasyon kutusu boyutlarında 8 saat,

8x8x8 simülasyon kutusu boyutlarında 18 saat

sürmüştür.

Termodinamik büyüklüklerin hesaplanmasında ortalamalar parçacık sayısı üzerinden alınır. Bizim çalıştığımız sistemler için 4x4x4 boyutunda bir simülasyon kutusundaki parçacık sayısının (…….Mg ,…….N) yeterli olduğu görülmüştür.

Mg_3N_2 kristali için yapılan simülasyon denemelerinde 2 potansiyel ile çalışmalar yapılmış grafiksel sonuçlar açısından incelenmeye değer olan simülasyon

denemeleri seçilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan potansiyel fonksiyon türleri Lennard – Jones (LJ) ve Buckingham (BC) potansiyelleridir.

Mg_3P_2 kristali için 30 simülasyon denemesi yapılmış potansiyel olarak BC potansiyeli seçilmiştir. Simülasyon çalışmalarına önce LJ potansiyeli ile başlanmış daha sonra BC potansiyeli ile devam edilmiştir. Bu çalışmaların ayrıntıları ilerleyen bölümlerde detaylı olarak anlatılacaktır.

5.2 Malzemenin Mekaniksel Özellikleri

Malzemenin mekaniksel özellikleri özellikle malzeme mühendisliğinde önemli bir araştırma konusu olup araştırma konusu olan malzeme hakkında detaylı bilgiler verir. GULP programı ile potansiyel parametrizasyonu yaparken 0 K için malzemenin mekanik özellikleri hesaplanır. Burada hacim (bulk) modülü, kesme (shear) modülü, young modülü ve elastik sabitler kısaca anlatılacaktır.

5.2.1 Bulk Modülü

Katıların veya sıvıların, hacimlerinde meydana gelecek değişime karşı gösterdikleri direncin ölçüsüdür. Bulk modülünün tersine, maddenin sıkıştırılabilirliği denir.

$$B = \frac{hacim\ gerilimi}{hacim\ gerinimi} = -\frac{F/\Lambda}{\Delta V/V_i} = -\frac{\Delta P}{\Delta V/V_i} \tag{5.1}$$

Burada, F, malzeme üzerine uygulanan net kuvveti, Λ, kuvvet uygulanan alanı, V, malzeme hacmini, P, malzeme üzerine uygulanan basıncı gösterir.

5.2.2 Kesme (Shear) Modülü

Atomik düzlemlerin birbiri üzerinde kayması şeklinde ortaya çıkan harekete karşı gösterilen direncin ölçüsüdür. Makaslama modülü olarak da bilinir.

$$G = S = \frac{kesme\ gerilimi}{kesme\ gerinimi} = \frac{F/\Lambda}{\Lambda.\Delta x} \tag{5.2}$$

(5.2) ifadesinde Δx, enine yerdeğiştirmeyi, Λ, kuvvet uygulanan alanı gösterir.

Bulk modülü ve kesme modülü 3 yöntem ile hesaplanabilir. Bunlar Voigt [68], Reuss [69] ve Hill [70] yöntemleridir. Hill yöntemi Voight ve Reuss yöntemlerinin ortalamasıdır. Kübik yapılar için bulk, kesme ve elastik sabitler arasındaki matematiksel ilişkiler aşağıda verilmiştir.

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \tag{5.3}$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{14}}{5} \tag{5.4}$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \tag{5.5}$$

Burada; B bulk modülü, G kesme modülü, C sabitleri ise elastik sabitler ismini alır. Kübik yapılar için 3 adet elastik sabit C_{11}, C_{12} ve C_{44} tanımlıdır.

Cauchy ifadesine malzemelerin sünek veya kırılgan olduğuna karar verilir. $C_{12} - C_{14} > 0$ ise malzeme için sünek yorumu yapılır. Diğer yandan kübik kristallerde malzemenin mekanik olarak kararlı olması aşağıdaki kriterler ile belirlenir.

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} > 0\ ,\ C_{11} > 0,\ \ C_{44} > 0,\ \ C_{11} - C_{12} > 0$$

Malzemenin izotropik olma durumuna Zener anizotropi faktörü (A) ile bakılır şöyle ki;

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{5.6}$$

izotropik malzemelerde bu değer 1'e gider.

5.2.3 Young Modülü

Katıların uzunluğundaki bir değişime karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür.

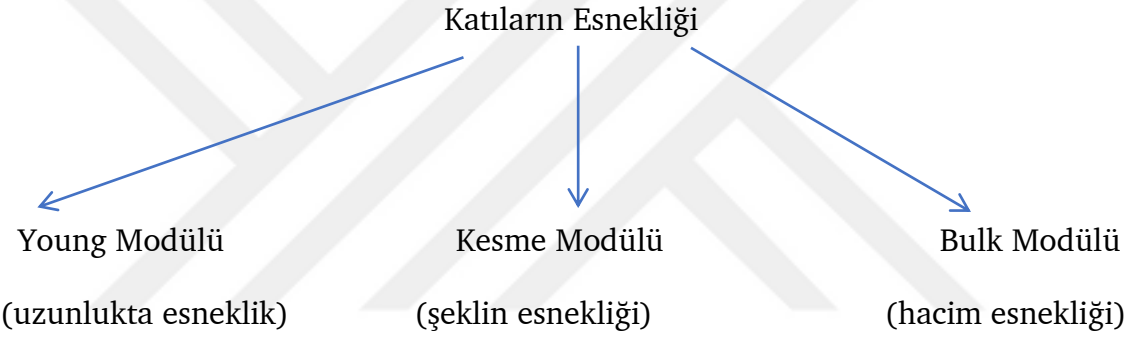
$$Y = \frac{Gerilme}{Gerinim} = \frac{F/\Lambda}{\Delta l/l_i} \tag{5.7}$$

Young sabiti Y, σ poisson oranı olmak üzere (1/2 den küçük ve daima pozitif bir sayıdır) homojen ve izotropik malzemeler için elastik özelliklerin yorumlanmasından kullanılan parametrelerdir. Kristaller için farklı yönlerde çekme ve daralmalar olduğundan mekanik özelliklerin açıklanmasında başka elastik sabitlerin tanımlanması gerekir.

Bulk modülü, Young modülü ve Poisson oranı arasındaki ilişki (5.8) ifadesi ile verilir.

$$B = \frac{Y}{3(1-2\sigma)} \tag{5.8}$$

Katıların esnekliği özetle, üç adet modüle bakılarak yorumlanır. (Şekil 5.1)



Şekil 5.1 Katıların esnekliği ve modüller

5.3 Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF)

Radyal dağılım fonksiyonu (rdf) bir korelasyon fonksiyonudur. Sistemdeki atomların birbirleri arasında radyal olarak nasıl istiflendiği hakkında yapısal bilgiler verir. Radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$, seçilen bir parçacıktan uzakta, bir başka parçacığın bulunma olasılığını verir.

Aynı tip N atomdan ve V hacminden oluşan bir sistemde i. parçacığın konumu $\vec{r}_i$ olmak üzere parçacık sayı yoğunluğunun parçacıkların konumlarına göre ifadesi (5.9) ile verilir

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \tag{5.9}$$

Burada δ, Kronecker Delta fonksiyonudur.

Radyal olarak değişen bir $\chi(r)$ değişkeninin ortalaması (5.10) ifadesi ile hesaplanır.

$$\langle \chi(r) \rangle = \frac{1}{V} \int_V \chi(r) 4\pi r^2 dr \tag{5.10}$$

V hacmi üzerinden $\rho(\vec{r})$ parçacık yoğunluğunun integrali, V hacmindeki parçacık sayısını N'yi verir.

$$\int_V \rho(r) 4\pi r^2 dr = N \tag{5.11}$$

Tüm hacim üzerinden integral aldığımızda ortalama parçacık sayısal yoğunluğu (5.12) ifadesi ile verilir;

$$\frac{1}{V} \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr = \frac{N}{V} = \rho \tag{5.12}$$

i ve j gibi iki parçacık arasındaki parçacık yoğunluğu korelasyon fonksiyonu (5.13) ile verilir.

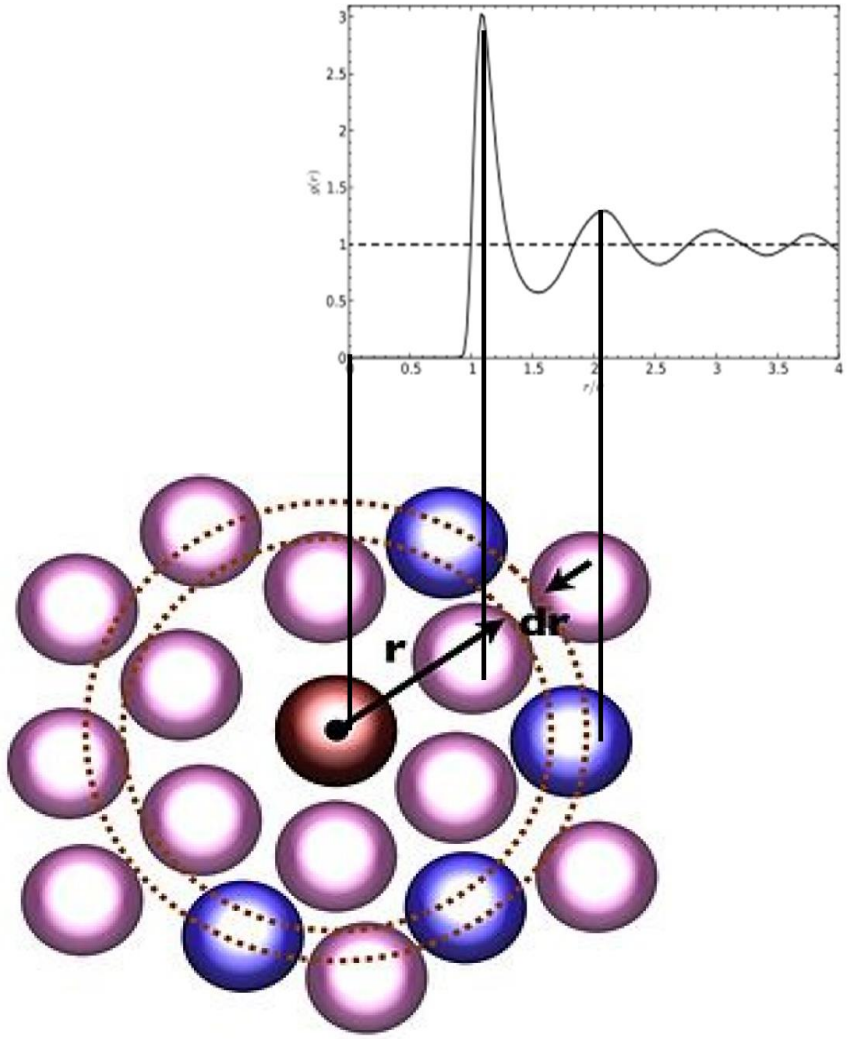
$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \sum_{j=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \rangle \tag{5.13}$$

(5.13) ifadesi, i parçacığının $\vec{r}_i$ konumunda, j parçacığının $\vec{r}_j$ konumunda bulunma olasılığını verir. i ve j parçacıklarından oluşan bir sistemin dağılımında radyal dağılım fonksiyonu $g_{ij}(r)$, (5.14) ile tanımlanır.

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{N_j / V} \tag{5.14}$$

$$N_j = \int_V \rho_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \tag{5.15}$$

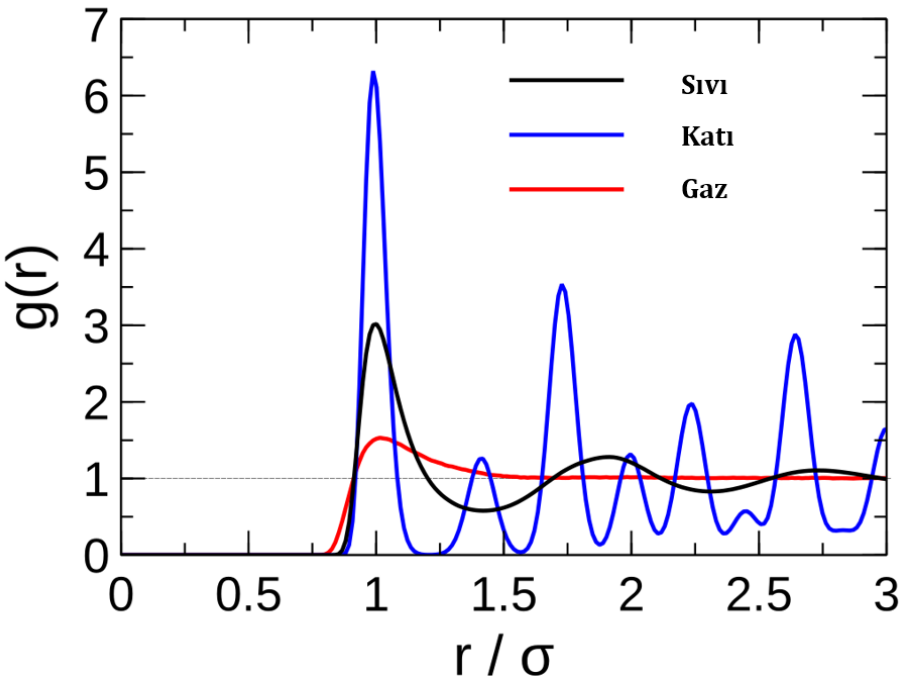
$g(r)$ fonksiyonunun matematiksel olarak hesaplanmasında, referans olarak bir parçacık seçilir ve merkezleri aynı kalınlığı dr olan küreler çizilir. Bu durum temsili olarak Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Radyal dağılım fonksiyonu ve en yakın komşu atom mesafeleri arasındaki ilişkinin şematik gösterimi

Şekil 5.2 incelendiğinde, $g(r)$'nin kısa mesafelerde sayısal değerinin sıfıra eşit olduğu görülür. Bunun sebebi atomların örgü içinde belirli bir mesafeden daha yakında olamamalarıdır. Grafikte görülen tepe ve ardından gelen çukurlar atomların yapı içinde birbirleri etrafında belirli bir düzende dizildiklerini gösterir.

katı-sıvı ve gaz fazları için rdf grafikleri farklıdır ve bu durum simülasyon çalışmaları için malzemenin yapısal durumu hakkında bilgi edinmede, etkin bir şekilde kullanılır. Uzun r mesafelerinde tepe noktalarının devam etmesi örgüdeki düzene, tepe noktalarının kaybolması ise örgü düzeninin bozulduğuna işarettir. Genel olarak düşük sıcaklıklarda tepeler sivri iken yüksek sıcaklıklarda termal hareketlerden dolayı tepelerin keskinliği azalır ve düzleşmeler görülür. Tüm rdf grafikleri uzak r mesafelerinde ortalama yoğunluktan dolayı 1 değerine gider. Temsili olarak katı, sıvı ve gaz fazlar için rdf grafikleri Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Katı, sıvı ve gaz fazları için radyal dağılım fonksiyonun temsili gösterimi

5.4 Ortalama Kare Yerdeğiştirme (MSD)

Sıvı ve gaz fazındaki moleküller akışkan özelliklerinden dolayı konumlarını sabit şekilde koruyamazlar. Küresel parçacıklar için, harici bir F kuvvetinin olmadığı durumlarda difüzyon ifadesi Stokes-Einstein difüzyon denklemi (5.16) ile verilir.

$$D = k_B/6\Pi r\eta \tag{5.16}$$

burada D, difüzyon sabiti, k_B boltzman sabiti, $\boldsymbol{r}$ parçacık yarıçapı, η viskozite katsayısıdır.

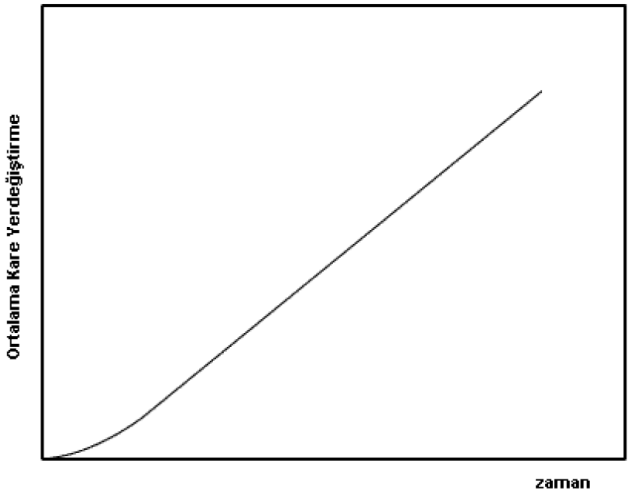
Atomların örgü içindeki hareketleri rastgele olup Brownian hareketine uyar. Bu hareket tipinde rastgele ileri-geri gitmelerin toplamı sıfır olacağı için fiziksel bir anlam ifade etmez. Ancak yer değiştirmenin kareleri toplamı pozitif bir sayı olur ve bu toplam her adım için artar. Adımlar düzenli olursa mesafenin karesinin toplamı zamanla orantılı olarak artar. Bu toplam ortalama kare yer değiştirme (MSD) adını alır.

Genel olarak iki çeşit difüzyondan bahsedilebilir. Bunlar 1) Kendi içinde difüzyon, 2) Öz difüzyondur. Kendi içinde difüzyon, Bir metale ait atomların diğeri içine difüzyonu olarak düşünülebilir. Öz difüzyon ise, saf metallerde ısıl işlem sonucu aynı tür atomların konumlarını değiştirmesi olayıdır. Bu atomik hareketliliğin nedeni atomik titreşimlerden kaynaklı olup örgü içindeki atomların rasgele hareketinin öz difüzyona yol açmalarıdır. Öz difüzyon en basit difüzyon şeklidir. Teorik olarak öz difüzyon katsayısı, kare ortalama yer değiştirmenin limiti olarak ifade edilebilir. Bir brownian parçacığının Einstein denklemi (5.17) ifadesi ile verilir.

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6Nt} \langle \sum_{i=1}^{N} (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \rangle \tag{5.17}$$

Burada $\vec{r}_i(t)$, i. parçacığın t anındaki konumunu, $\vec{r}_i(0)$, i. parçacığın başlangıç anındaki konumunu, N toplam parçacık sayısını gösterir.

MSD grafiklerinin eğimlerinden, D difüzyon katsayısı bulunur. Sonlu sitemlerde (t zamanı sınırlı iken) (5.17) ifadesi asimptotik olarak D sabit bir değere ulaştıktan sonra sıfıra doğru düşer. Temsili olarak sıvı faz için MSD grafiği Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4 Sıvı faz için ortalama kare yerdeğiştimenin temsili gösterimi

Kimyasal kinetikte, reaksiyon sabiti ln(k)'nın logaritmik ölçekte 1/T'ye karşı çizilen grafiğine Arrhenius grafiği denmektedir.

Arrhenius grafiği sıklıkla sıcaklığın kimyasal reaksiyon sabitine etkisinin incelenmesinde kullanılır. Genelde termal aktivitedeki süreçlerde Arrhenius grafiğinin eğrisi düz bir çizgi şeklinde görülür ve bu çizgiden aktivasyon enerjisi ve üstel faktör sabitleri bulunur. Tipik Arrhenius denklemi aşağıdaki (5.18) ifadesi ile verilir.

$$k = B.exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \tag{5.18}$$

Burada, k, oran sabitini, B, üstel faktör sabitini, E_a, aktivasyon enerjisini, k_B, boltzman sabitini, R, evrensel gaz sabitini, T, mutlak sıcaklığı gösterir.

Arrhenius denkleminin doğal logaritmasını alırsak;

$$lnk = lnB - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.19)$$

(5.20) denklemi ile doğru denklemini benzetirsek;

$$y = ax + b \quad (5.20)$$

(5.19) ifadesinin y eksenini kestiği yer (x=1/T =0) lnB olur. Eğrinin eğimi ise $\frac{-E_a}{R}$ olur. Eğrinin eğimi deneysel verilerin lineer regresyonu ile tespit edilebilir.

Denklemdeki B deneysel bir sabittir. $exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right)$ ifadesi moleküllerin sahip olduğu enerji kesrini veya özel bir sıcaklıktaki aktivasyon enerjisinin kesrini göstermektedir.

Genellikle tüm pratik hallerde $E_a \gg RT$ olduğundan bu kesir çok küçüktür ve sıcaklık ile çok hızlı artış gösterir.

Netice olarak reaksiyon sabiti k, T sıcaklığı ile orantılı ve hızlı olarak bir artış gösterir. (Matematiksel olarak çok yüksek sıcaklıklarda $E_a \ll RT$ olduğundan k, B sabitine yaklaşır ancak bu durum pratik hallerde mümkün değildir.)

Difüzyon sabitinin sıcaklık ile ilişkisi (5.21) ifadesi ile verilir.

$$D = D_0.exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (5.21)$$

burada, D, difüzyon katsayısı (m/s^2), D_0, maksimum difüzyon katsayısını (sonsuz sıcaklık için) (m/s^2), E_a, difüzyon aktivasyon enerjisini (j/(mol.K), T, mutlak sıcaklık (K), R, evrensel gaz sabitini, (j/(mol.K) temsil eder. Difüzyon eğrisinin eğimi $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$ olur. Simülasyonda difüzyon katsayılarından elde edilen Arrhenius grafiğinden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

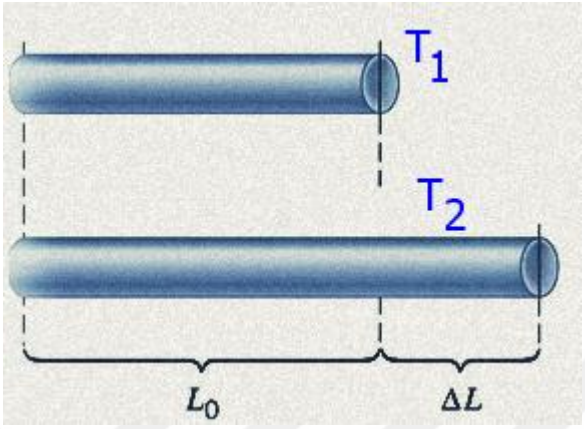
5.5 Termodinamik Özellikler

5.5.1 Lineer Termal Genleşme

Katı bir cismin artan sıcaklığı ile bundan dolayı uzunluğunda yaşanan değişimi gösteren ölçüye boyca genleşme katsayısı denir.

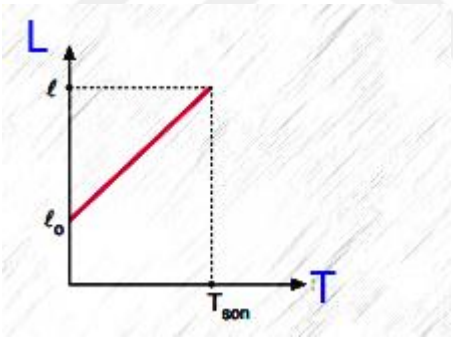
Birim uzunluktaki katı bir maddenin sıcaklığı 1℃ değiştiğinde boyunda meydana gelen değişime, boyca genleşme katsayısı denir.

L_0 uzunluğundaki bir telin sıcaklığındaki ΔT değişimi için boyca uzaması temsili olarak Şekil 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Lineer termal genleşmenin temsili gösterimi

Şekil5.6'da görüldüğü gibi L_0 ilk uzunluğundaki bir cisim T_{son} sıcaklığına kadar ısıtıldığında cismin uzunluğu $\Delta L = (L - L_0)$ kadar artar.



Şekil 5.6 Katı fazda uzunluk ve sıcaklık arasındaki ilişki

Lineer genleşme katsayısının büyüklüğü, maddenin cinsine bağlıdır ve katı maddeler için ayırt edici özelliktir. Boyca genleşme katsayısı birimi 1/°C'dir ve α ile gösterilir.

$$\Delta L = L_0 . \alpha . \Delta T \tag{5.22}$$

burada, ΔL, uzunluktaki boyca değişim miktarı, ΔT, sıcaklıktaki değişim miktarı , α lineer genleşme katsayısı, L_0, başlangıç uzunluğudur.

Boyca uzama katsayısı sıcaklıkla değişiklik gösterir fakat düşük sıcaklık farkları için bu durum genellikle ihmal edilir. Madde ısıtılınca neden genleşmektedir sorusunun cevabı olarak madde içindeki parçacıkların sahip olduğu parçacık - parçacık potansiyelinin formunda aranabilir. Katı ve sıvı parçacıklar sabit şekilde komşu parçacıkları ile etkileşim halinde bulunmaktadırlar. Sıcaklık değişimleri aşırı derecede lineer genleşme katsayısını değiştirmediği sürece 5.22 ifadesi işlemekte olup diğer durumlarda bu denklemin integral hali kullanılmalıdır.

5.5.2 Isı Kapasitesi

Isı kapasitesi, tersinir bir süreçte sıcaklık değişirken soğurulan ısıyı gösterir. Isı kapasitesi farklı süreçlerde (ısı gidilen yola bağımlı olduğundan) örneğin sabit basınçta ve sabit hacimde değişik şekillerde ifade edilir.

$$dQ = TdS \tag{5.23}$$

sabit hacimde

$$C_V . dT = T . dS \tag{5.24}$$

olduğundan, sabit hacimde ısı kapasitesi (5.25) ile ifade edilebilir.

$$C_V = T . \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{5.25}$$

benzer olarak sabit basınçta ısı kapasitesi (5.26) ifadesi ile verilir.

$$C_P = T . \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \tag{5.26}$$

Sabit hacimde sistem üzerinde iş yapılmadığı için;

$$dQ = TdE \tag{5.27}$$

olacağından,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{5.28}$$

sabit basınçta ise H entalpi olmak üzere;

$$dQ = dH \tag{5.29}$$

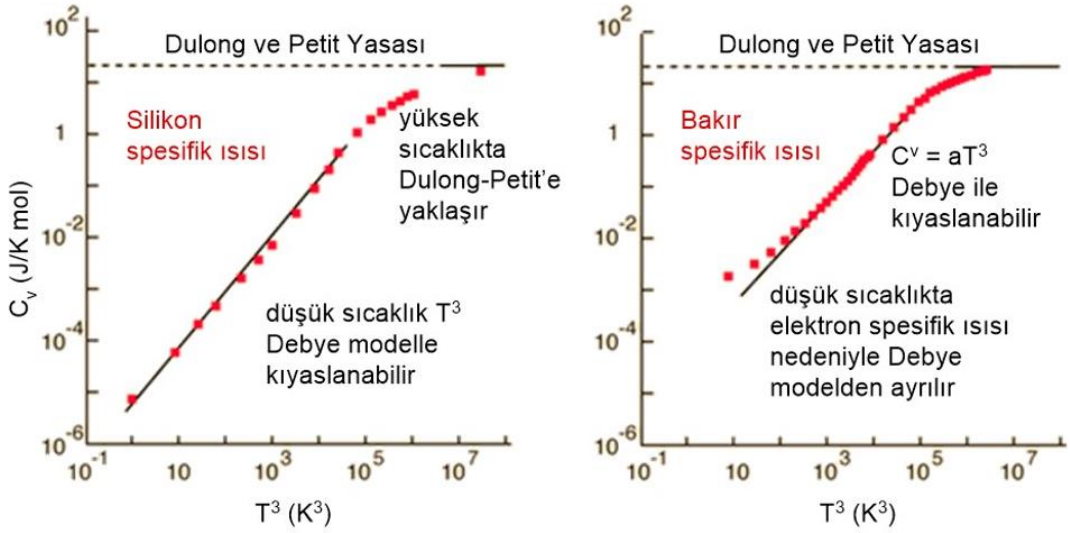
Sabit basınçta ısı kapasitesi (5.30) ifadesi ile verilebilir.

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{5.30}$$

Isı kapasiteleri genellikle sıcaklık veya basınçtan bağımsız değillerdir ancak dar sıcaklık aralıklarında benzer davranış gösterirler. Bu durum genellikle katı malzemelerde görülür.

Dulong-Petit yasası, Fransız fizikçiler Pierre Louis Dulong ve Alexis Thérèse Petit tarafından 1819'da önerilen bir termodinamik yasadır. Yasa, bazı kimyasal elementlerin molar spesifik ısı kapasitesini açıklayan klasik bir tanımdır. Yapılan deneylerde, bir dizi element için ağırlık başına ısı kapasitesinin, elementin varsayılan nispi atom ağırlığını temsil eden bir sayı ile çarpılmasından sonra sabit bir değere yakın olduğu saptanmıştır.

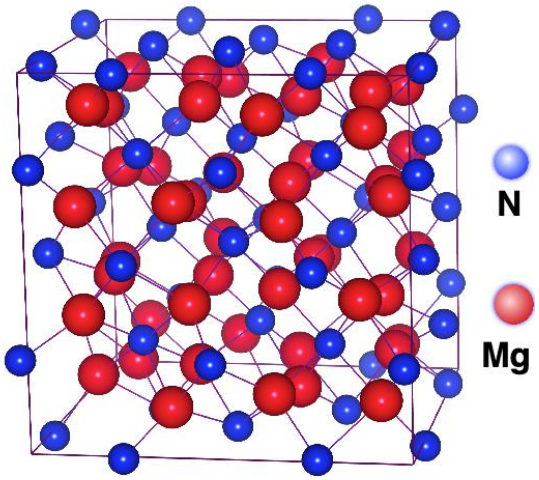
Modern anlamda Dulong ve Petit pek çok katı elementin bir molünün ısı kapasitesinin yaklaşık olarak 3R olduğunu bulmuştur. Burada R evrensel gaz sabitidir. 3R değeri Kelvin başına yaklaşık 25 joule'dür. Dulong ve Petit, bunun, katı elementlerin içerdiği her mol atom için ısı kapasitesi olduğunu söylemiştir. Silikon ve bakır elementleri için sabit hacimde, ısı kapasitesinin Dulong ve Petit yasası arasındaki ilişki Şekil 5.7'de gösterilmiştir [71]



Şekil 5.7 Silikon ve Bakır elementleri için sabit hacimde ısı kapasitesi ile Dulong ve Petit yasası arasındaki ilişki [71]

5.6 Mg_3N_2 (Magnezyum Nitrür) Temel Özellikleri

Mg_3N_2 kristali 2A ve 5A grubu elementlerinden oluşmuş olup deneysel erime sıcaklığı 1500 ℃ (1773 K)'dir [72]. Atom ağırlıkları olarak Mg=24.3050 amu (atomik kütle birimi), N=14.0067 amu'dur. Katı halde yoğunluğu ρ = 2.712 g/cm^3'dür. X-ışını yapı analizlerinde kübik antibiksbayt yapıda $Ia\bar{3}$ uzay grubuna dahildir [73,74]. Örgü parametresi a = 9.9528 Å [73] ve 9.9726 Å'dur [74]. Birim hücresinde 80 atomlu Mg_3N_2 kübik antibiksbayt yapısı Şekil 5.8'de gösterilmiştir [11].



Şekil 5.8 Mg_3N_2 birim hücresinin kübik antibiksbayt yapısı [11]

Kristal yapının MOLDY programında girdi dosyasında atomik koordinatları ile tanıtılması gerekir. Atomların yapı içindeki yerleşim koordinatlarının hesaplandığı çeşitli programlar vardır. Mg_3N_2 kristalinin seçilen birim hücre modelinde 48 adet Mg atomu, 32 adet N atomu olmak üzere toplamda 80 atomdan oluşur.

Mg_3N_2 kristalinin atomlarının birim hücre koordinatları literatürden [75] alınarak simülasyon programına tanıtılmıştır. (kesirli koordinatlar EK-A'da verilmiştir.)

Bu tez çalışmasında atomik koordinatların kontrolü Wyckoff notasyonundan [76] yararlanılarak kontrol edilmiştir. Mg_3N_2 molekülünde 2 tip N atomu bulunmaktadır. Simülasyon çalışmasında N atomlarını ayırmadan çalışmalar yapılmıştır. $Ia\bar{3}$ uzay grubunda kübik antibiksbayt yapıda Wyckoff notasyonuna göre koordinatların gösterimi aşağıdaki şekilde yapılır.

N (1): (8b) ¼ ¼ ¼ ; ¼ ¾ ¾ ; ¾ ¼ ¾ ; ¾ ¾ ¾ ; BC

N (2): (24d) ± (u 0 ¼ ; ¼ u 0 ; 0 ¼ u ; $\bar{u}$ ½ ¼ ; ¼ $\bar{u}$ ½ ; ½ ¼ ; $\bar{u}$) ; BC

Mg: (48d) ± (xyz ; x $\bar{y}$, ½ -z ; ½ -x, y, $\bar{z}$; $\bar{x}$, ½ -y, z; zxy; ½ -z, x, $\bar{y}$; $\bar{z}$, ½ -x, y; z, $\bar{x}$, ½ -y ; yzx ; $\bar{y}$, ½ -z, x ; y, $\bar{z}$, ½ -x ; ½ -y, z, $\bar{x}$) ; BC

x, y, z parametreleri Tablo 5.1'de aşağıda gösterilmiştir [76].

Tablo 5.1 Mg_3N_2 için Wyckoff notasyonuna göre kullanılacak parametreler

İyon	**x**	**y**	**z**	**u**
Mg	0,389	0.1520	0.3823	(-) 0.03049
N1	0.25	0.25	0.25	
N2	0.9625	0	0.25	

Atomik kesirli koordinatlar Tablo 5.1'e göre açıldığında girdi dosyamızdaki koordinatlar ile uyuştuğu görülmüştür. İkinci aşamada simülasyon kutumuzun boyutlarına karar verebilmek için 1x1x1, 2x2x2, 3x3x3, 4x4x4, 5x5x5 boyutlarında yapılan simülasyon çalışmaları sonucunda kutu boyutlarının en az 4x4x4 boyutlarında olmasının fiziksel olarak yeterli olduğuna karar verilmiştir. Kübik yapıda simülasyon kutumuzun boyutu 4x4x4 süper hücrelerden oluştuğu zaman 3072 Mg atomu, 2048 N atomu olmak üzere toplam atom sayısı 5120 atomdan oluşmaktadır.

5.6.1 Potansiyel Seçimi

Potansiyel seçimi olarak ilk başta yaygın olarak kullanılan Lennard-Jones potansiyeli seçilmiştir. Lennard-Jones (LJ) potansiyeli en genel hali ile denklem (5.16)'da aşağıda gösterilmiştir.

$$\Phi_{LJ}(r) = \Phi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right] \tag{5.31}$$

(5.31) ifadesinde; Z_i, Z_j , iyonların elektriksel yüklerini, e, elektron yükünü, ε, potansiyel kuyusunun derinliğini, σ, parçacıklar arası potansiyelin sıfır olduğu mesafeyi, r, parçacıklar arasındaki mesafeyi gösterir.

r_m mesafesinde potansiyel - ε değerini almaktadır. Mesafeler arasındaki ilişki aşağıda denklem (5.17) ile gösterilmektedir. r^{-12} terimi itici terim olup, elektron orbitallerinin kısa mesafelerde üst üste gelmesinde Pauli dışlama ilkesini açıklar, r^{-6} terimi uzun mesafelerde çekici terimi tanımlar. (Van der Waals kuvvetleri veya dispersiyon kuvvetler)

$$r_m = 2^{1/6}\,\sigma \approx 1.122\,\sigma \tag{5.32}$$

LJ potansiyeli parametrelerinin seçimi için UFF (Birleştirilmiş Kuvvet Alanı) teorisinden [77] hesaplanan veriler Mg ve N elementleri için seçilmiş ve bu potansiyel parametlerine göre simülasyon çalıştırılmasında tam elektrik yükleri yerine parçalı elektrik yükleri kullanılmıştır. MOLDY'de hangi potansiyel türünü

seçeceğinize bağlı olmadan tüm potansiyel türlerinde Coulomb potansiyeli program tarafından hesaba katılmaktadır. Coulomb potansiyeli (5.33) denklemi ile verilir. (5.33) denklemindeki elektriksel yük değerleri potansiyel hesabında önemlidir.

$$\Phi_c = \frac{Z_i Z_j \, e^2}{r} \tag{5.33}$$

Burada, Z_i, Z_j atom yüklerini, e, elektron yükünü, r ise atomlar arası mesafeyi tanımlar.

UFF verilerine göre simülasyon parametreleri Tablo 5.2'de verilmiştir [77].

Tablo 5.2 UFF Lennard-Jones simülasyon parametreleri

İyon-İyon	ε (eV)	σ (Å)
Mg-Mg	0.0192	2.69
Mg-N	0.0152	2.98
N-N	0.012	3.26

Literatürdeki LJ potansiyel parametreleri ile yapılan simülasyon hesapları örgü parametreleri, msd ve rdf grafiklerinin beklenilen şekilde oluşmadığı görülmüştür. Bu nedenle LJ potansiyeli için literatürdeki hazır parametreleri kullanmak yerine yeni parametreler ayarlama yoluna gidilmiştir.

Mg_3N_2 kristali için bir diğer potansiyel seçimi Buckingham (BC) potansiyelidir. En genel hali denklem (5.34) olarak verilmiştir.

$$\Phi_{BC} = \Phi_{ij}(r) = A_{ij} exp\left(-\frac{\mathrm{r}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} \tag{5.34}$$

İlk terim Pauli dışarlama ilkesinden meydana gelen itici terimi, ikinci terim ise dipol-dipol katkısını temsil eder.

Mg_3N_2 kristali için BC potansiyel parametreleri ile ilgili şu ana kadar literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Lennard-Jones ve Buckingham potansiyelleri ile yapılan simülasyon çalışmalarının ayrıntıları ilerleyen bölümlerde detaylı olarak anlatılacaktır.

Uygun parametre seçiminde sadece katı haldeki deneysel veya ab-initio mekanik özellikler ve örgü sabiti ile uyum değil aynı zamanda sistemin beklenen sıcaklıkta katı → sıvı faz geçişi işaretlerinin statik, dinamik ve termodinamik özelliklerde de (radyal dağılım fonksiyonu, ortalama kare yer değiştirme, ısı kapasitesi vs.) beklenen sıcaklıkta görülmesi dikkate alınmıştır.

5.6.2 Yapılan Simülasyon Çalışmaları

Bu bölümde Mg_3N_2 kristali için LJ ve BC potansiyelleri ile yapılan simülasyon çalışmaları anlatılacaktır.

5.6.2.1 Lennard-Jones Potansiyeli ile Simülasyon Çalışması

Bu simülasyon çalışması için seçilen çift etkileşim potansiyeli LJ potansiyelidir. Potansiyel parametreleri GULP yardımı ile ayarlanarak elde edilmiştir. GULP programında potansiyel parametrelerinin ayarı için aşağıdaki özelliklerin girilmesi önemlidir.

- Atomik kesirli koordinatlar
- Kesirli yükler
- Kafes sabiti
- Etkileşim potansiyel türü
- Mekanik özellikler

GULP programında potansiyel ayarı yapılırken, parametreler için öncelik ve önem sırası verilmelidir. Şöyle ki; örgü sabiti, kesirli yükler, bulk modülü, kesme (shear) modülü, young modülü, elastik sabitler önem sırasına göre sırası ile verilebilir. Bu parametreler girilirken deneysel veriler ve kuantum hesaplamalı (first principle) yöntemlerden gelen veriler kullanılır. Örgü sabitinin gerçek değerlerden çok uzak olması veya mekanik özelliklerin gerçek değerlerden sapma oranlarının yüksek olması elde edilen potansiyel parametreleri ile yapılan simülasyon hesaplarının deneysel verilerle uyumsuz olmasına veya fiziksel olarak anlamsız sonuçlara yol açabilir.

Yapılan simülasyon denemelerinde görülmüştür ki sadece örgü sabiti ve kesirli elektrik yüklerinin ayarlanması simülasyon için yeterli olmamaktadır. İyi bir

parametrizasyon için örgü sabiti, kesirli elektrik yükleri, mekanik özelliklerin gerçek değerlere yeterince yakın olarak ayarlanması gerekmektedir. Bulk ve kesme modüllerinin ikisini birden aynı anda deneysel sonuçlara yaklaştırmak çok zordur ve Young modülünün deneysel verilere tek başına yaklaştırılması simülasyon sonuçlarının deneysel verilerden uzaklaşmasını, malzemenin çok düşük sıcaklıklarda bile sıvı faza geçmesi gibi fiziksel olmayan sonuçlara sebep olabileceği görülmüştür.

GULP programında ayarlanan parametreler 0 K sıcaklığı için hesaplanır. Dolayısı ile örgü sabiti ayarlanırken simülasyonun MOLDY'de 300 K den başlayacağı hesaba katılarak GULP girdilerinde interpolasyon ile değişiklik yapılarak hesaplar 300 K de istenen kafes parametresi elde edilene kadar tekrarlanmalıdır.

GULP için bir adet girdi dosyası hazırlanır. LJ potansiyel çalışması için hazırlanan girdi dosyası aşağıda gösterilmiştir. GULP'ta potansiyel parametrizasyonu yapılırken programa örgü sabiti ve kesirli koordinatların girilmesi yanında ayrıca malzemenin mekanik özellikleri de (Bulk, Kesme, Young ve elastik sabitleri) girilir. GULP mekanik özellikleri hesaplarken Voight-Reuss ve Hill yaklaşımlarını kullanır. Girdi dosyası ile çalıştırılan GULP, bir çıktı dosyası verir. (EK-A'da girdi ve çıktı dosyaları verilmiştir.)

GULP'ta elde edilen potansiyel parametreleri MOLDY programına uygun olarak dönüştürülerek simülasyon hesapları yapılır. MOLDY'de moleküler dinamik simülasyon, önce NVE ortamında yapılmış daha sonra NPT ortamında simülasyon adım sayısı n =100.000, adım aralık zamanı Δt =0.001 ps, ilk 30.000 adım sistemin dengeye gelmesi için yeterli adım sayısı seçilmiş, geriye kalan 70.000 adım için program ortalama değerler alarak çalıştırılmış ve fiziksel özellikler hesaplanmıştır. Yani toplam simülasyon süresi 100 ps olup, ilk 30 ps sistemin denge durumuna gelmesi için geçen süre olup sonraki 70 ps'de ise ortalamalar alınarak sonuç dosyaları oluşturulmuştur.

MOLDY girdi dosyasına göre; simülasyon kutusunun boyutları 4x4x4, elektriksel yükler Mg iyonu için 0.78609 q, N iyonu için -1.719135 q (q elektron yükü), örgü sabiti a =9.9528 Å'dur. Simülasyonda kesme frekansı olarak 20 Å olarak

seçilmiştir. LJ potansiyeline ilave olarak program uzun menzilli etkileşimler için Coulomb etkileşim potansiyelini Ewald toplama yöntemi ile hesaplamaktadır. Sabit sıcaklık için, Nose – Hoover [78] ısı banyosu termostat ayarları seçilmiştir. Sabit basınç değeri yani izobarik ortamın sağlanabilmesi için Parrinello – Rahman yöntemi [79] seçilmiştir.

Malzeme için literatürden alınan verilere (örgü sabiti ve mekanik özellikler) en yakın ayarlanmış potansiyel parametreleri Tablo 5.3'de, MOLDY (300 K) ve GULP (0 K) için simülasyon parametreleri de Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.3 Mg_3N_2 GULP'ta hesaplanan LJ potansiyel parametreleri

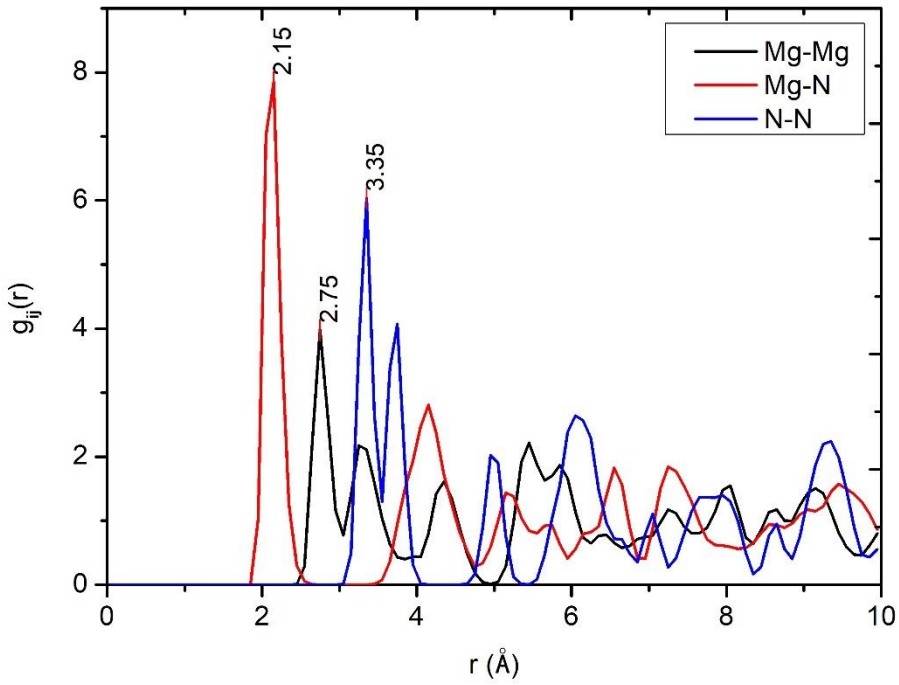
$i-j$	ε_{ij} (eV)	σ_{ij} (Å)	
Mg-Mg	0.064838	2.79853	**MOLDY**
Mg-N	0.037684	2.39645	
N-N	0.000835	4.80892	

Tablo 5.4 Mg_3N_2 LJ potansiyelinde MOLDY ve GULP simülasyon parametreleri

(NPT) simülasyonu						
MOLDY						
Mg	**N**	**Simülasyon Kutusunun Boyutu**	**Örgü Parametresi (Å)**	**Toplam Simülasyon Süresi (ps)**	**Efektif Yükler**	**Sıcaklık (K)**
3072 tane	2048 tane	4x4x4	9.96	100	Mg= 0.786 e^- N= -1.179 e^-	300
GULP						
Bulk Modülü (Gpa)	**Kesme Modülü (Gpa)**	**Young Modülü (Gpa)**	**C_{11} (GPa)**	**C_{12} (GPa)**	**C_{44} (GPa)**	**Sıcaklık (K)**
104.8	46.31	104.74	157.17	78.61	51	0

5.6.2.2 Lennard-Jones Potansiyel Modelinde Statik Yapı ve Difüzyon

NPT simülasyonumuz 300 K sıcaklık değerinden başlayarak 50 K sıcaklık artışları ile tedrici olarak 2500 K sıcaklığa arttırılmıştır. Elde edilen verilerden yapısal ve transport özelliklerin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. 300 K sıcaklık için en yakın komşu atom mesafeleri, ortalama kare yerdeğiştirme, ve anlık atomik görüntüye bakılmıştır. (300 – 800 – 1300 – 1500 – 1550 – 1800) K sıcaklık değerlerine ait rdf, msd eğrilerine ait grafikler aşağıda sırası ile verilmiştir.



Şekil 5.9 Lennard-Jones potansiyeli çalışmasında 300 K sıcaklıkta Mg_3N_2 için radyal dağılım fonksiyonu

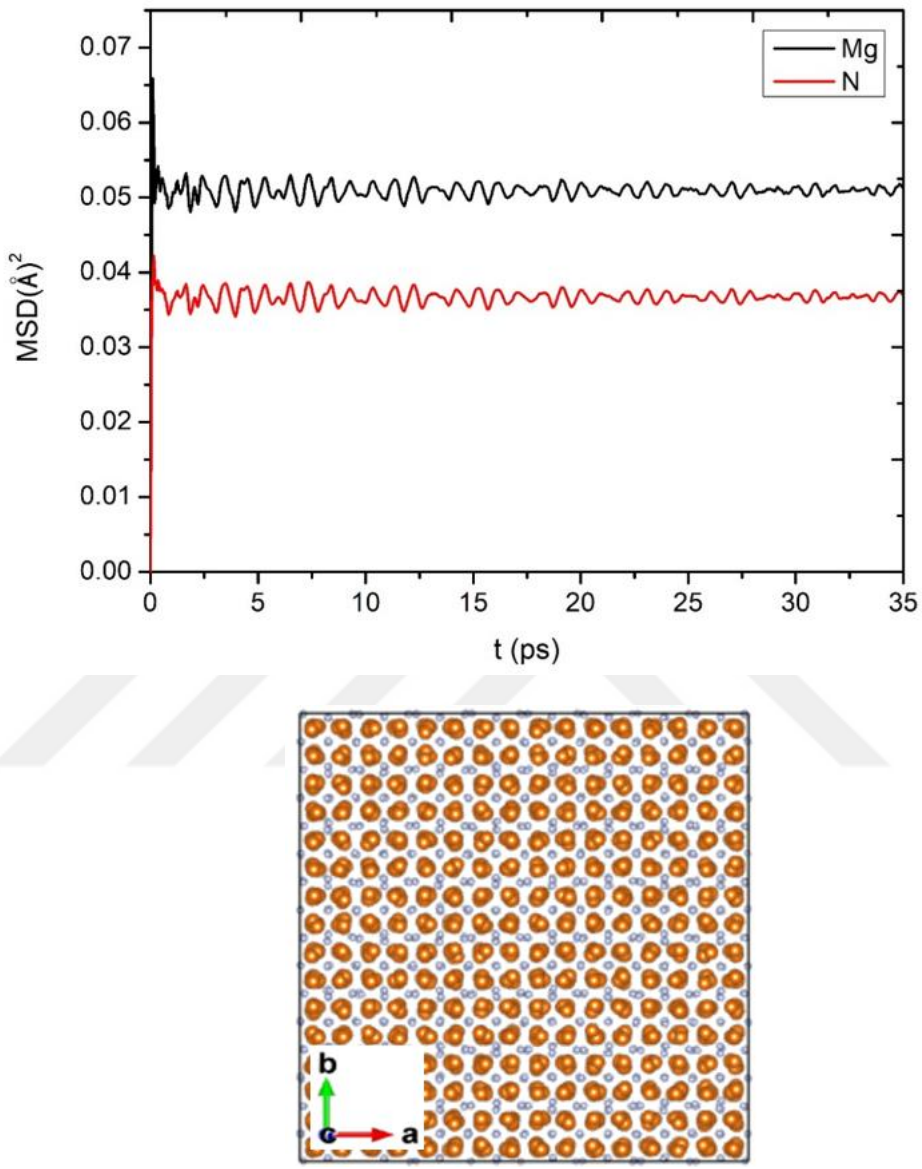
300 K için radyal dağılım fonksiyonu (Şekil 5.9) bakıldığında oluşan tepe noktalarının $Mg-Mg$, $N-N$ ve $Mg-N$ atomları için sivri, yakın ve uzun mesafelerde de bu düzenin korunduğunu yani malzemenin katı formda olduğunu söyleyebiliriz. İlk sırada görülen tepe noktalarının yatay eksen apsis noktaları, en yakın komşu atom mesafelerini verir. En yakın komşu atom mesafeleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5 LJ potansiyel modelinde en yakın komşu atom mesafeleri

En Yakın Komşu Atom Mesafeleri	$r(\text{Å})$
Mg-Mg	2.75
Mg-N	2.15
N-N	3.35

Şekil 5.10'da 300 K için Mg ve N atomlarının msd grafiği verilmiştir. Mg ve N atomlarının örgü içinde denge konumları etrafında ortalama kare yer değiştirme

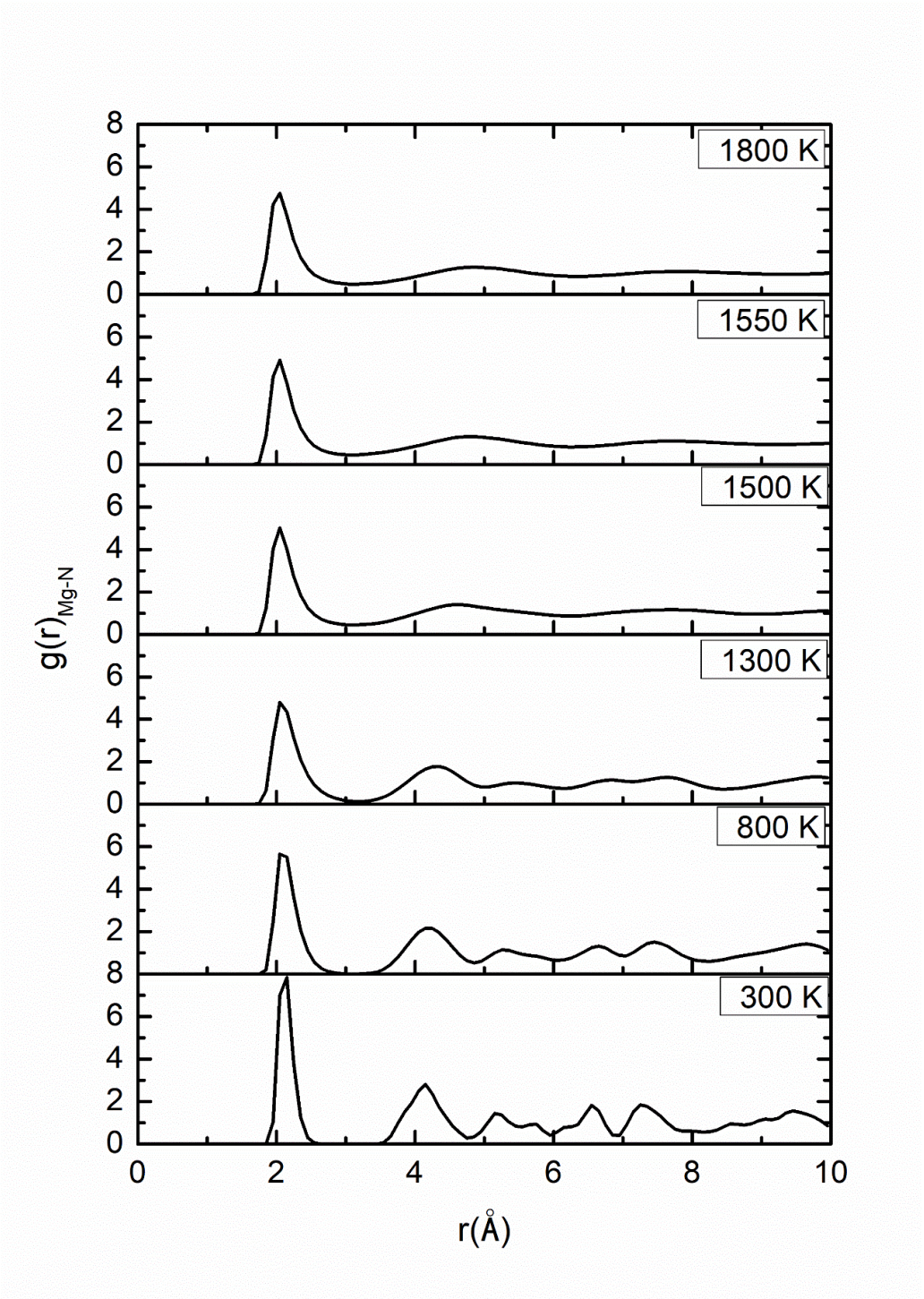
mesafelerinin (msd) sıfır olduğu (sıfıra çok yakın) yani msd eğrisinin eğiminin sıfır olduğu atomların örgü içindeki ortalama konumlarını korudukları görülür.



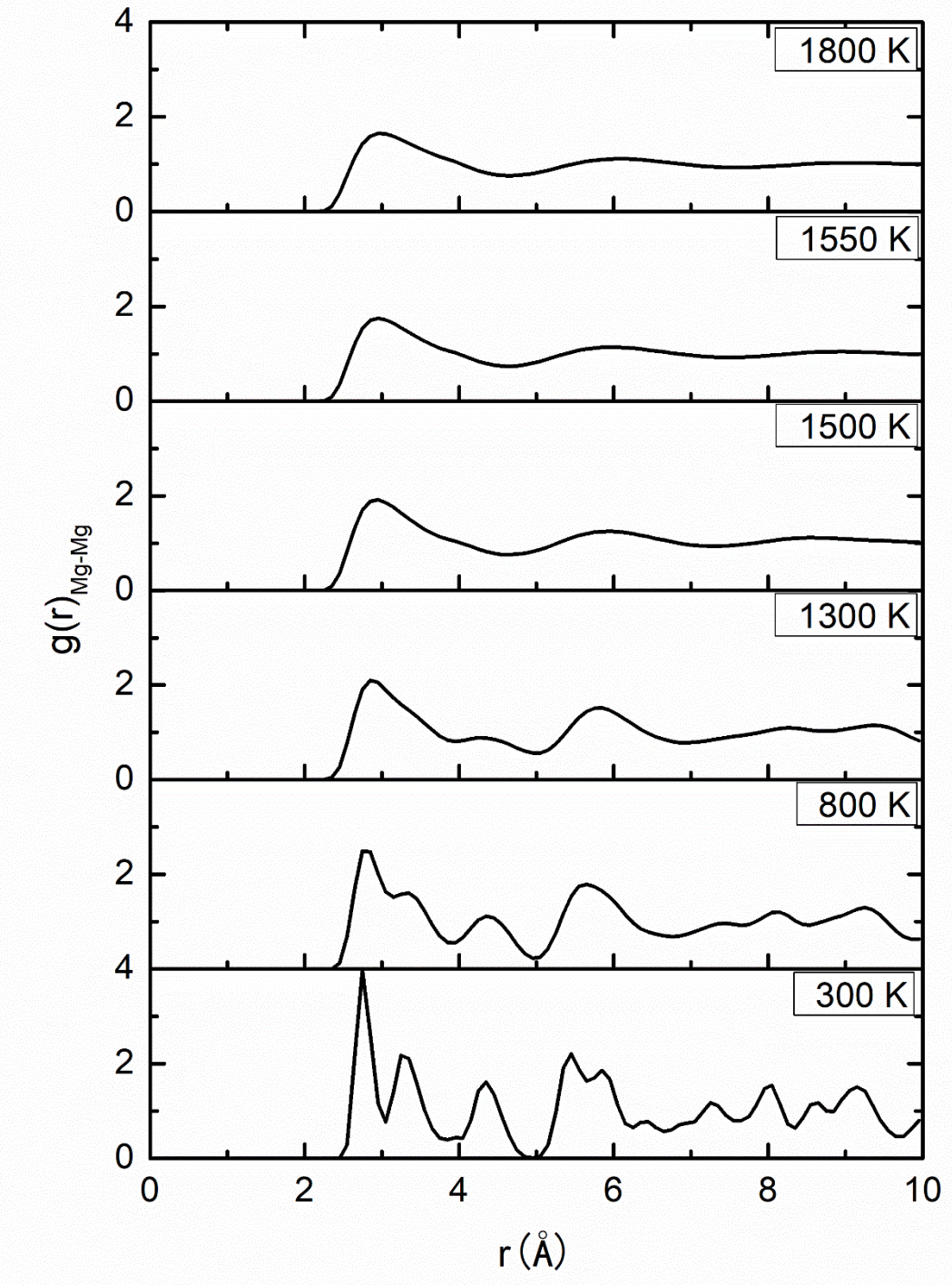
Şekil 5.10 Lennard-Jones model potansiyelinde 300 K için Mg ve N atomlarının ortalama kare yerdeğiştirmeleri ve anlık atomik görüntüleri

Yukarıda 300 K için yapılan üç adet yapı analiz sonucuna göre, Mg_3N_2'nin katı formda olduğu sonucuna varılır.

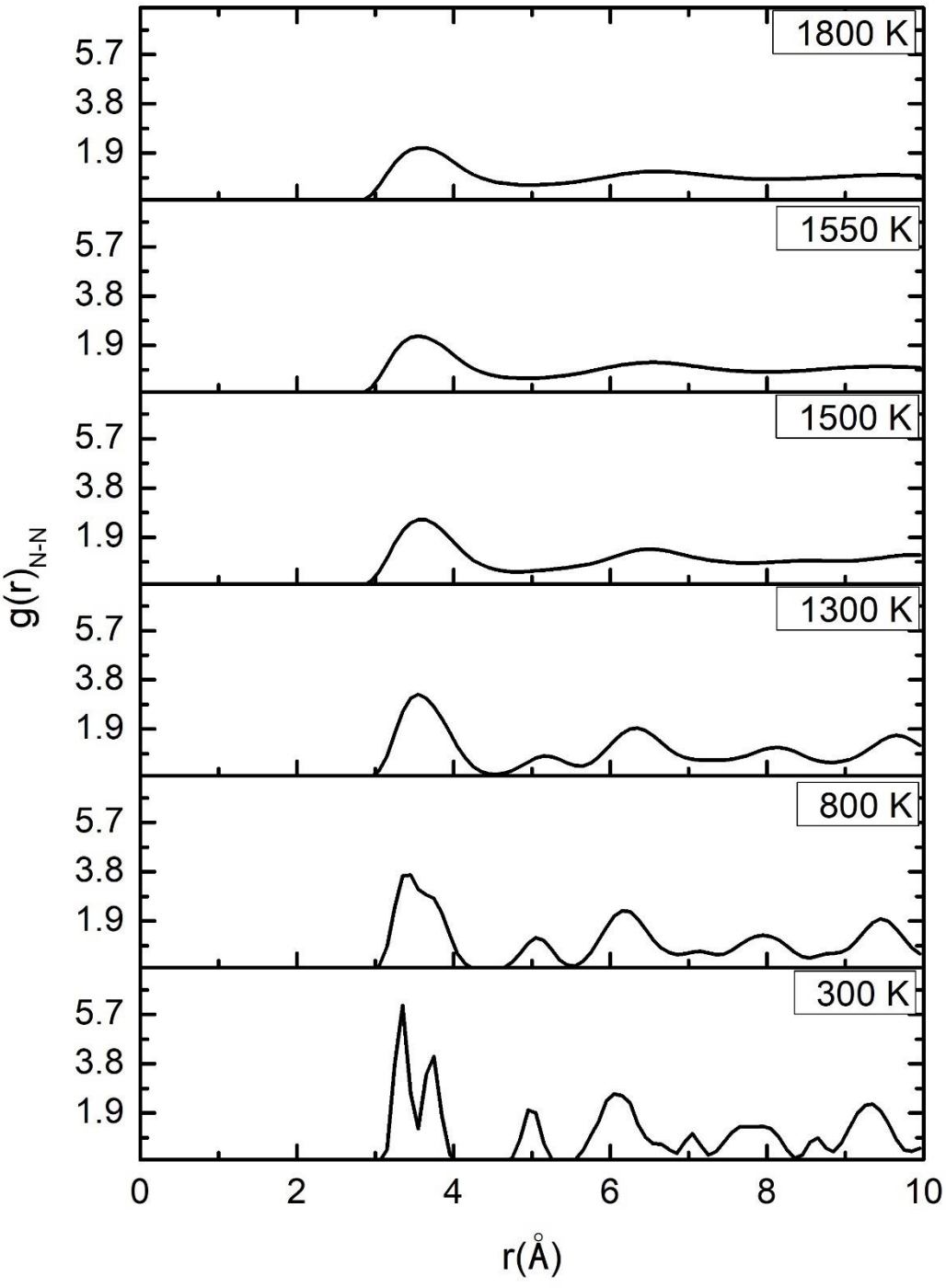
6 adet farklı sıcaklık değerinde (300-800-1300-1500-1550-1800 K) iyon çiftlerinin radyal dağılım fonksiyonlarının grafiklerine bakıldığında (Şekil 5.11-12-13) sıcaklık arttıkça $g_{ij}(r)$ eğrisindeki tepe noktalarında düşme ve keskin tepelerin düzleşmeye başladığı görülür. Örgü noktalarındaki atomların, konumları etrafındaki termal titreşimlerden kaynaklı bu durum Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de 800 K'den başlayarak $Mg-Mg$ ve $N-N$ iyon çiftleri için belirgin şekilde iken ikinci en yakın komşu atom mesafelerinde kaymalar olmuştur. $Mg-N$ iyon çiftleri için örgüdeki bu bozulma Şekil 5.11'de 1300 K ve üzerinde görülmeye başlar. $Mg-N$ atomlarının örgü içindeki düzeni, sıcaklık artışına karşı $Mg-Mg$ ve $N-N$ iyonlarına göre daha geç bozulmaktadır. Bunun sebebi potansiyel ifadesindeki uzun erimli Coulomb etkileşiminden kaynaklı elektrostatik çekim kuvvetidir. 1500 K ve üzerinde tüm iyon çiftleri için uzun mesafelerde ikinci ve daha yüksek en yakın komşu atom mesafeleri kaybolmuş ve malzemenin $g_{ij}(r)$ eğrisi sıvı hal formuna geçmiştir.



Şekil 5.11 Lennard-Jones model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarında $Mg - N$ atomları için radyal dağılım fonksiyonları

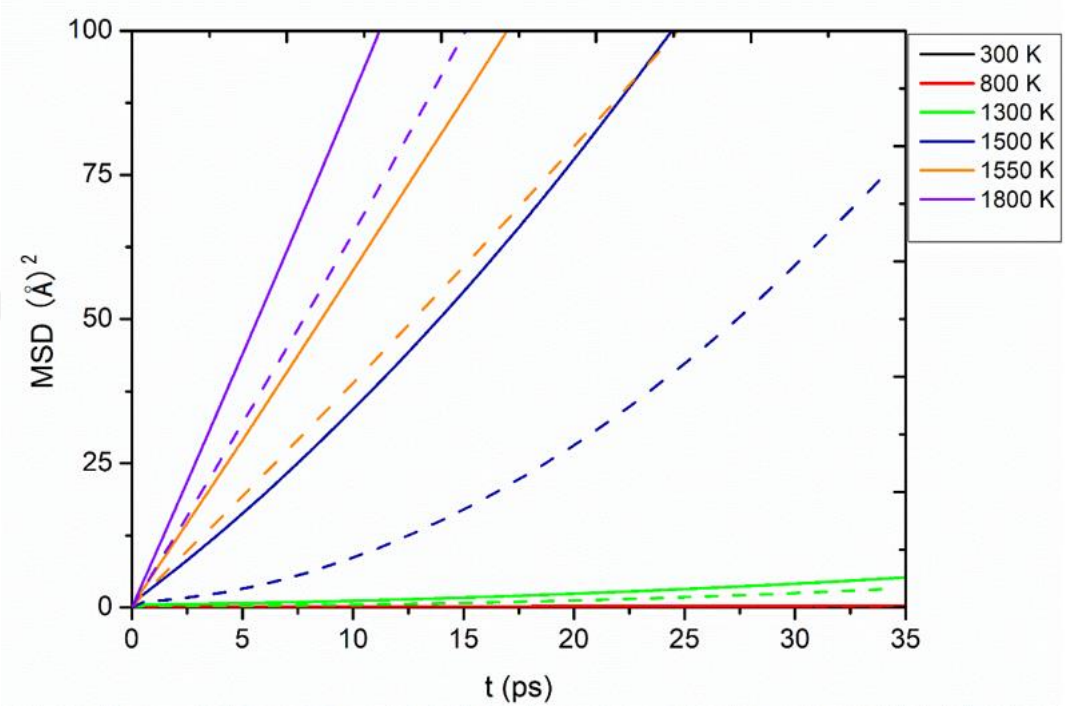


Şekil 5.12 Lennard-Jones model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarında $Mg - Mg$ radyal dağılım fonksiyonları



Şekil 5.13 Lennard-Jones model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarında $N - N$ radyal dağılım fonksiyonları

Malzemenin erime noktasını bulabilmek için statik yapı yanında iyonların difüzyon durumlarına ve de termal özelliklerine bakılması gerekir. 300-800-1300-1500-1550 ve 1800 K sıcaklıkları için malzemedeki Mg ve N iyonlarının difüzyon özellikleri araştırılmıştır.

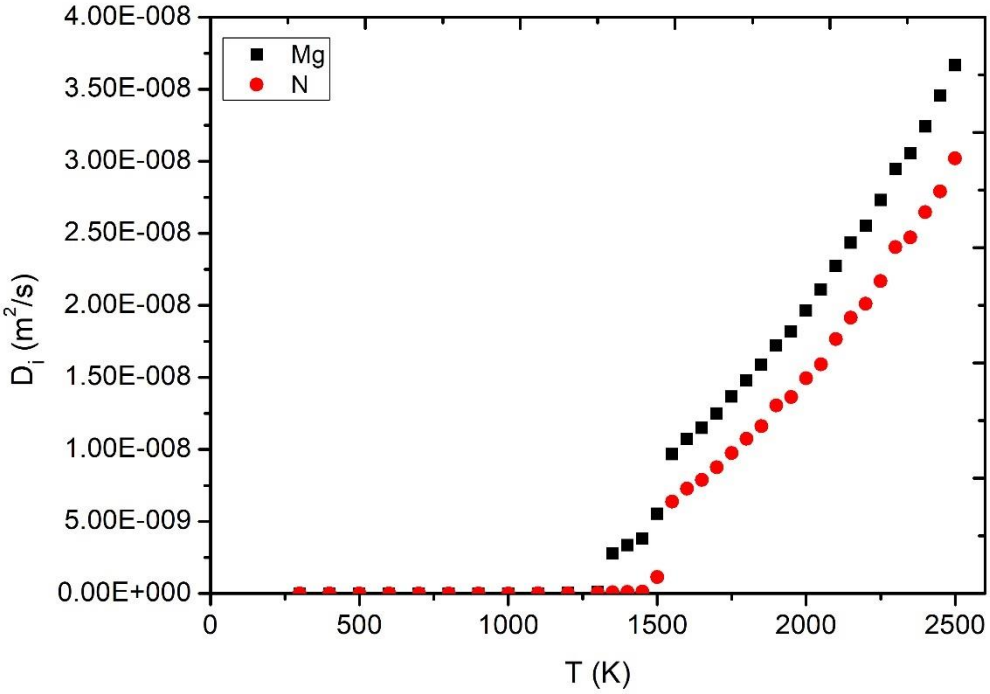


Şekil 5.14 Lennard-Jones model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarında Mg (düz çizgi), N (kesikli çizgi) iyonlarının msd grafikleri

Şekil 5.14'de 1300 K'e kadar yaklaşık olarak msd grafiğinin eğimi sıfırdır. Bunun anlamı örgü içindeki atomların katı hal düzeninin halen devam etmesidir. 1500 K sıcaklığa ulaşıldığında msd grafiğinde her iki atom için de lineer bir artış meydana gelmiştir. 1500 K sıcaklıkta Mg ve N atomları için ortama kare yerdeğişirmeler arasındaki fark, diğer sıcaklıklara göre çok yüksektir ki bu durum örgü içindeki Mg atomlarının sıcaklık ile daha fazla termal titreşim yaptığını N atomunun Mg atomuna göre daha az hareketli olduğunu ve Mg atomları için katı→sıvı faz dönüşümünün N atomlarına göre daha düşük sıcaklıklarda başladığını da gösterir. 1550 K ve üzeri sıcaklıklarda her iki atom için msd eğrileri tam olarak lineer artış

göstermektedir. Bu durum 1550 K'de örgüdeki katı hal düzeninin bozulduğunu ve sıvı hale geçildiğinin bir göstergesidir.

Einstein difüzyon denklemi ile i atomunun öz difüzyon katsayısı, ortalama kare yerdeğiştirmelerden (5.17) denklemi ile bulunur. Msd grafiğinin eğimi öz difüzyon katsayısını vermektedir. Sıcaklığa bağlı öz difüzyon katsayıları Şekil 5.15'de verilmiştir.



Şekil 5.15 Lennard-Jones model potansiyelinde Mg_3N_2'nin sıcaklığa bağlı öz difüzyon katsayıları

Difüzyon katsayıları Şekil 5.15'de her iki iyon için de yaklaşık olarak 500 K'e kadar sıfırdır. Daha sonra sıcaklığa bağlı dalgalanmalar ile 1300 K'de $10^{-10}m^2s^{-1}$ mertebesinde çok düşük iyon hareketliliği görülmüştür. 1550 K'de ise ani bir sıçrama ile bu değer $9x10^{-9}m^2s^{-1}$ değerine ulaşmıştır. Iyonik difüzyon katsayısının ani olarak bu değerlere çıkması malzemenin katı→sıvı faz değişimine uğradığının bir göstergesidir.

İyon transfer sayıları ise Nerst-Einstein (5.35) bağıntısı ile verilir.

$$t_i = \frac{D_i}{D_i + D_j} \tag{5.35}$$

Burada D öz difüzyon katsayılarını temsil etmekte olup $t_i + t_j = 1$ şartı sağlanmalıdır. 1550 K sıvı halde Mg ve N iyonlarının iyon transfer sayıları (5.36) ifadesinde hasaplanmıştır.

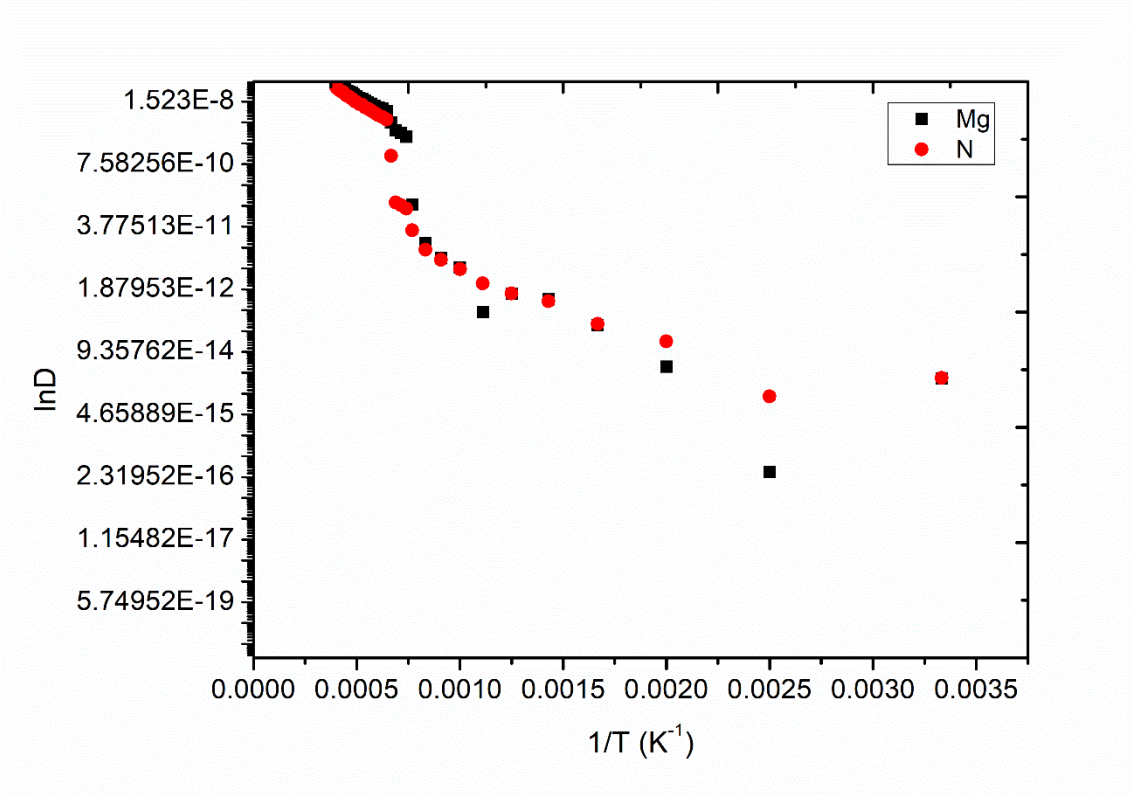
$$t_{Mg} = \frac{D_{Mg}}{(D_{Mg} + D_N)} = \frac{9.66x10^{-9}}{(9.66x10^{-9} + 6..384x10^{-9})} = 0.602$$
$$t_N = \frac{D_N}{(D_N + D_{Mg})} = \frac{6.384x10^{-9}}{(6.384x10^{-9} + 9.662x10^{-9})} = 0.398 \tag{5.36}$$

Mg ve N iyonlarının kütle ve iyon yarıçapı oranları (5.37) ifadesi ile verilir.

$$\frac{m_N}{m_{Mg}} \cong 0.6 \qquad \frac{r_N}{r_{Mg}} \cong 2.5 \tag{5.37}$$

İyon transfer sayıları 500 K'e kadar yaklaşık olarak sıfırdır. 500 K ile 900 K arasında N iyonları daha hafif olduğundan dolayı Mg iyonlarına göre daha difüzif etki gösterirken faz değişim sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklık değerlerinde Mg iyonları daha difüziftir. Buradan hareketle iyonik difüzyonda kütlenin değil iyonik yarıçapın belirleyici büyüklük olduğu sonucuna varılır.

Mg ve N iyonlarının aktivasyon enerjilerini hesaplamak için (5.21) Arrhenius denkleminden elde edilen Arrhenius grafiğinden faydalanılır. Arrhenius grafiğinin (Şekil 5.16) katı ve sıvı haller için eğimleri hesaplandığında Mg ve N iyonlarının aktivasyon enerjileri her iki faz için de bulunur.

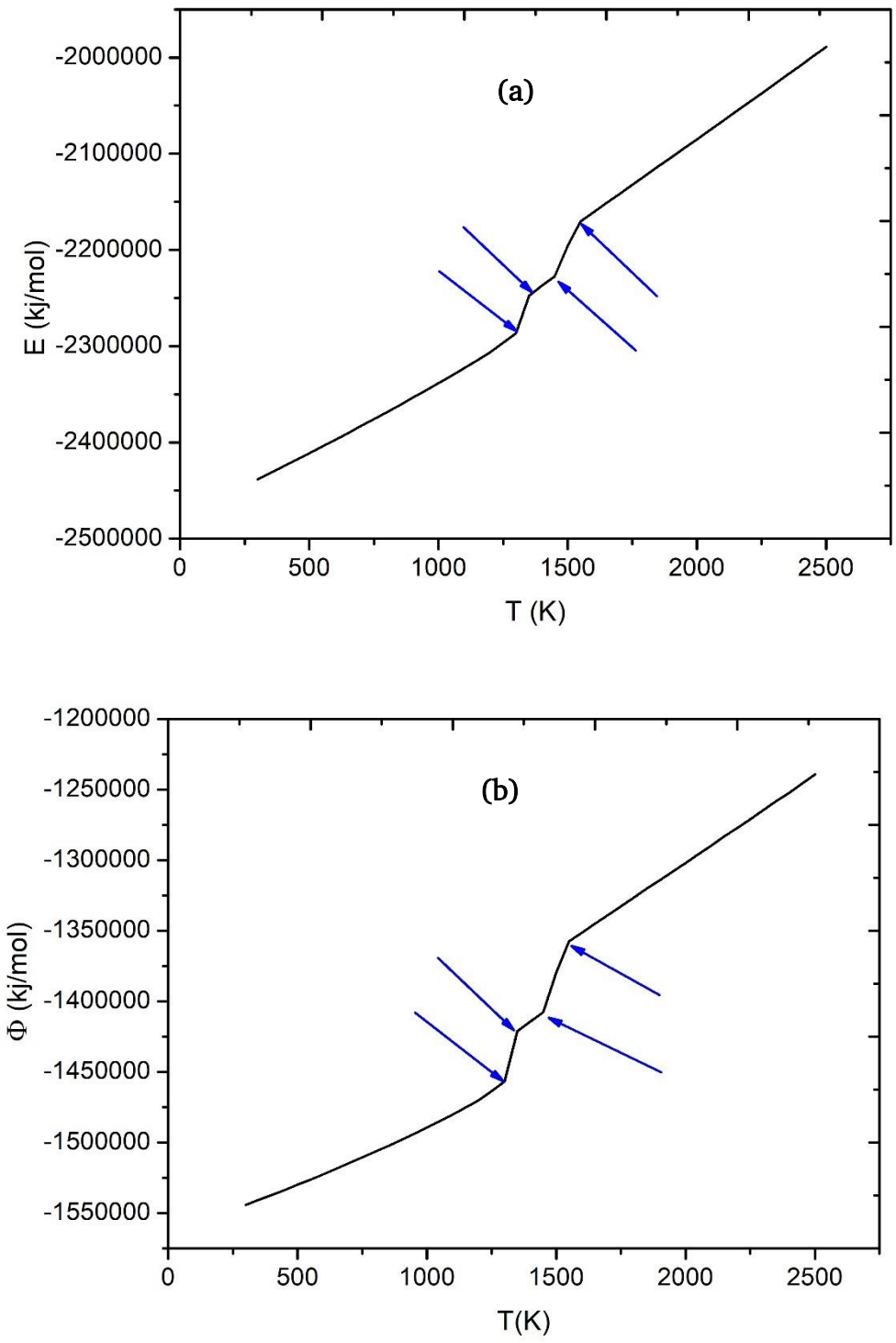


Şekil 5.16 Lennard-Jones model potansiyelinde Mg_3N_2 için difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı Arrhenius grafiği

Aktivasyon enerjileri, katı hal N iyonu için $E_{a_N} = 0.0918\ eV$, Mg iyonu için $E_{a_{Mg}} = 0.141\ eV$, sıvı hal N iyonu için $E_{a_N} = 0.549\ eV$, Mg iyonu için $E_{a_{Mg}} = 0.468\ eV$ olarak hesaplanır.

5.6.2.3 Lennard-Jones Potansiyel Modelinde Mg_3N_2'nin Termal Özellikleri

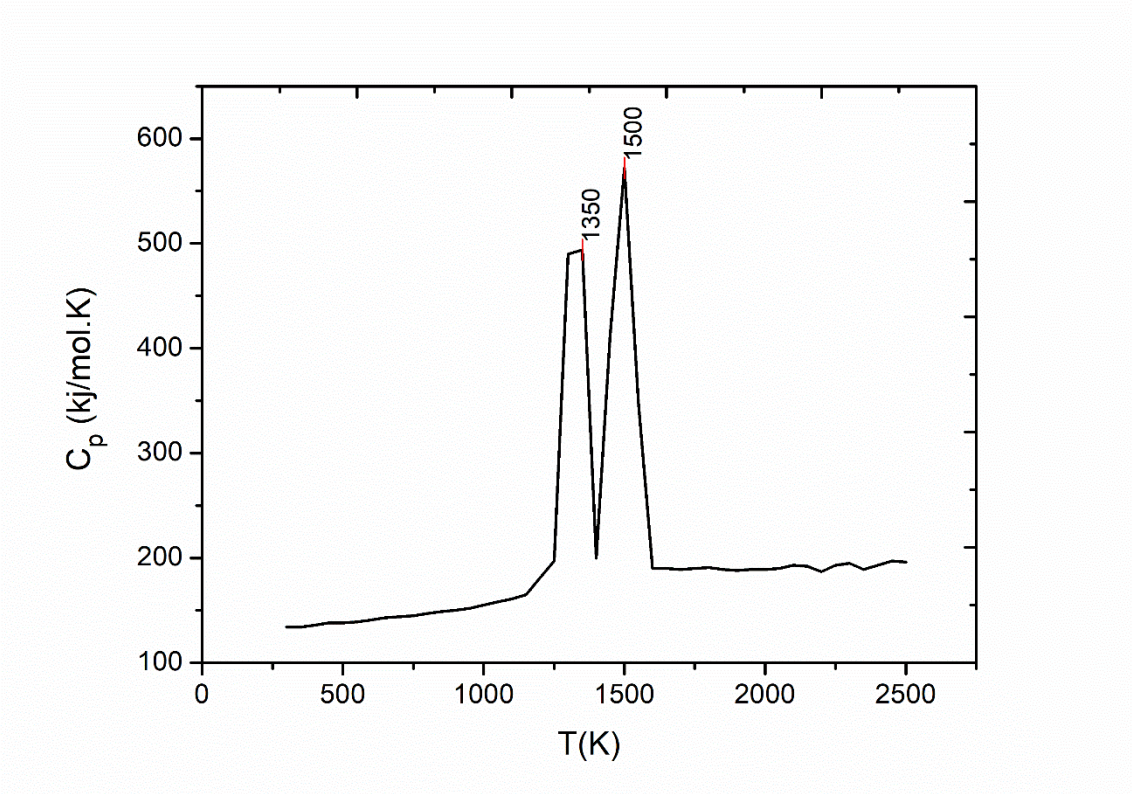
Malzemelerin ısıl olarak aktive edilmiş faz geçişlerini gözlemlemenin bir yolu da iç enerjinin sıcaklık ile değişimini incelemektir. Malzeme ısındıkça sürekli titreşim halinde olan atomlar sıcaklığa bağlı kinetik enerjilerindeki artış ile daha hızlı titreşim hareketi yapmaya başlarlar ve enerji sürekli artar. Ancak faz değişim esnasında sıcaklık artarken halde enerjide ani artışın olduğu süreksiz bir davranış gerçekleşir. Bu sıcaklıklarda malzemenin faz değişimine maruz kaldığı düşünülür. Aşağıda LJ potansiyeli çalışması için, E toplam enerji (Şekil 5.17-a) ve Φ potansiyel enerjinin (5.17-b) sıcaklığa bağlı değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.17 Lennard-Jones model potansiyelinde Mg_3N_2 için a) toplam enerji E'nin b) potansiyel enerji Φ'nin sıcaklığa bağlı değişimi

Potansiyel enerji ve toplam enerji grafiklerinde (1306 – 1352) K ve (1456 – 1550) K arasında bir süreksizlik olduğu görülmektedir. Yaklaşık 1300 K ile 1550 K arasındaki enerjideki bu süreksizlik malzemede yapısal olarak bir değişim olabileceğini işaret etmektedir.

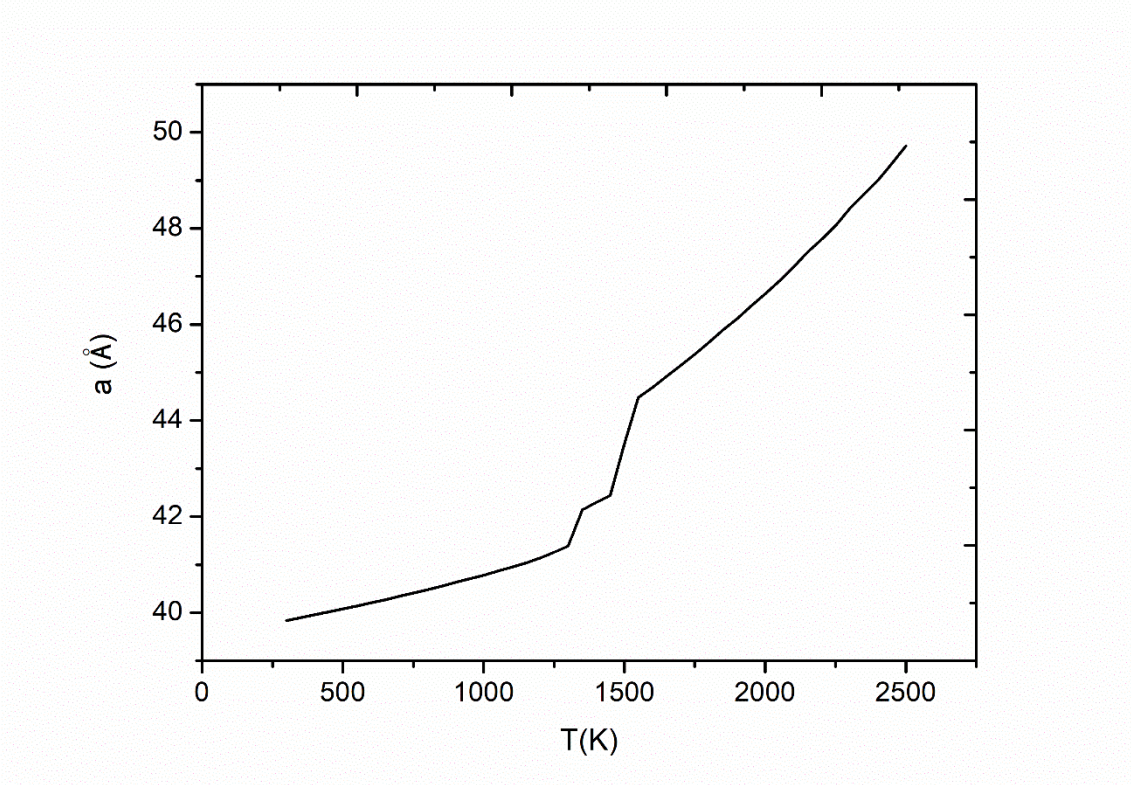
Malzemenin faz değişiminin incelenebileceği çalışmalardan birisi de sabit basınçta ısı kapasitesine bakmaktır. Isı kapasitesi $C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ ifadesi ile hesaplanır. Sıcaklık artmasına rağmen malzeme faz değişimine uğrarken enerji çok hızlı artar. Isı kapasitesi enerjinin birinci türevi ile orantılı olduğundan enerjideki bu ani artış ısı kapasitesinde bir pik olarak gözlemlenir. Bu sebeptendir ki faz değişim esnasında enerji skalasında bir süreksizlik meydana gelir. Şekil 5.18 C_p'nin sıcaklıkla değişim grafiğine bakıldığında görülen tepe noktaları birinci türevin yaklaşık olarak sonsuz olduğu noktalara karşılık gelir. Bu ekstremum noktalarda malzemenin faz değişimine maruz kaldığı düşünülebilir ancak bundan net olarak emin olamayız.



Şekil 5.18 Lennard-Jones model potansiyelinde Mg_3N_2'nin ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 5.18 incelendiğinde iki yerde pik oluştuğu 1500 K sıcaklığından sonra hızlı şekilde düşerek sabit bir değerde devam ettiği görülmektedir. 1300 K'den düşük ve 1550 K'den yüksek bölgelerde $C_p \cong 3R = 25\, kj/mol.K$ Dulong-Petit sabit değerine sahiptir. Bu eş bölüşüm teoreminin bir sonucu olarak, sadece ısıl titreşimlerden dolayı atomların 6 serbestlik derecesine sahip olduğunu göstermektedir. Grafik bu hali ile 1350 ve 1500 K sıcaklık değerlerinde faz değişimi olduğu izlenimini vermektedir.

Genel olarak malzemeler ısındıkça genleşir. Malzemenin ısınmaya verdiği tepki sonucu örgü parametresi a değerinde artış olur. Mg_3N_2 kristalinin LJ potansiyelinde her sıcaklık değeri için örgü parametresindeki değerleri simülasyon sonuçlarından alınarak (simülasyon kutusunun boyutlarına göre) örgü sabitinin sıcaklık ile değişimi Şekil 5.19'da gösterilmiştir. Faz değişimine uğrayan malzemelerde değişimin olduğu sıcaklık ya da sıcaklıklarda örgü sabitinin değişiminde de süreksizlik gözlenir.



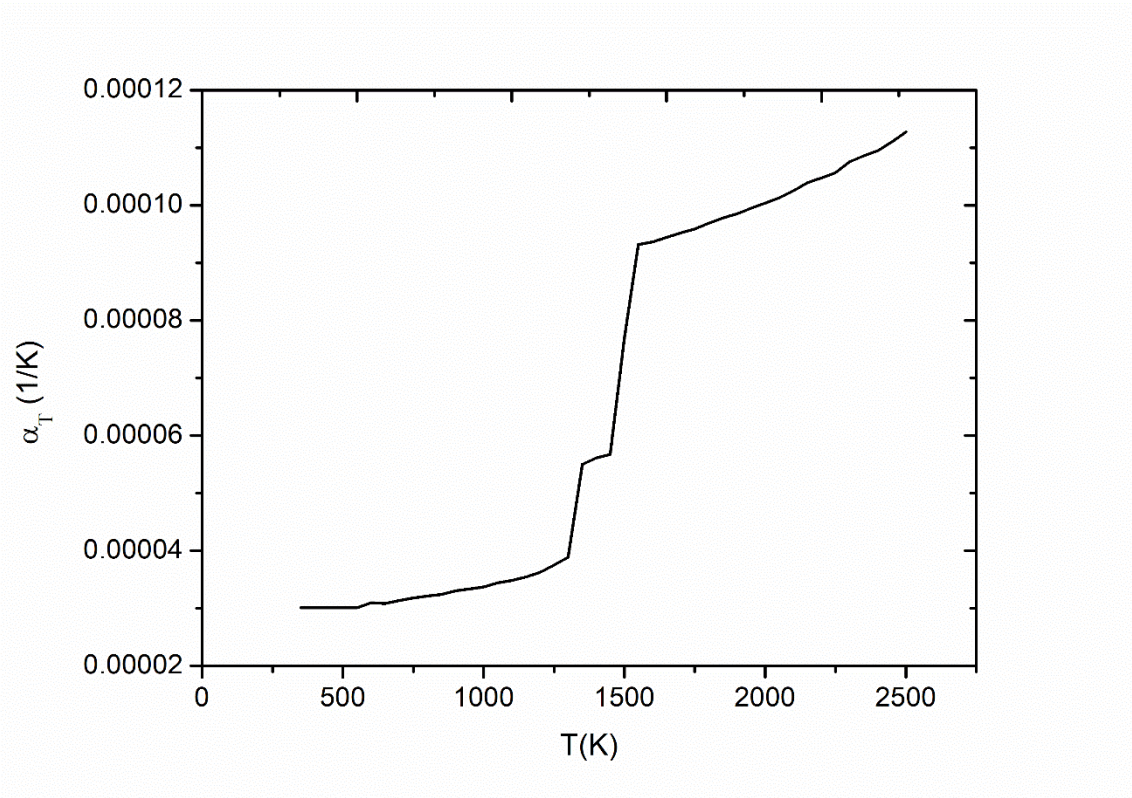
Şekil 5.19 Lennard-Jones model potansiyelinde Mg_3N_2'nin örgü sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 5.19 incelendiğinde enerjide olduğu gibi (1306 – 1352) K ve (1456 – 1550) K sıcaklık dilimlerinde örgü sabitinde de süreksizlik görülmektedir.

Mg_3N_2 malzemesinin sıcaklık artışına bağlı olarak lineer termal genleşme katsayısı α_T denklem (5.38) ile hesaplanır.

$$\alpha_T = \frac{1}{L_0}\left(\frac{dL}{dT}\right)_P \tag{5.38}$$

Şekil 5.20'de LJ potansiyeli için lineer termal genleşme katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir.



Şekil 5.20 Lennard-Jones model potansiyelinde Mg_3N_2'nin sıcaklığa bağlı termal genleşme katsayısı

Burada da malzemenin yine (1306 – 1352) K arasında ve (1456 – 1550) K sıcaklık diliminde süreksizlik gösterdiğini görmekteyiz.

Simülasyon çalışmasında seçilen LJ potansiyeli ile Mg_3N_2 kristalinin sıcaklığa bağlı rdf, msd, enerji, ısı kapasitesi, kafes parametresi, lineer termal genleşme katsayısı grafiklerinden anlaşılacağı üzere malzemenin erime sıcaklığı 1550 K

olarak gözükmekle beraber yine ısı kapasitesi, kafes parametresi, lineer genleşme katsayı grafiklerinden anlaşılacağı üzere malzemede iki yerde birden gözlemlenen ısıl olarak aktive olmuş yapısal değişim belirtileri fiziksel değildir. Simülasyon için seçilen potansiyelin bu malzeme için uygun olup olmadığı bilinmediği için buraya kadar yapılan analizler bir sonraki kısımda elde edilecek çalışmada seçilen Buckingham (BC) potansiyeli ile karşılaştırmalar yapılarak yorumlanacaktır. Ancak şu denebilir ki beklediğimiz erime sıcaklığı olan 1773 K'in yaklaşık 250 K altında gözlemlenen bu sıra dışı değişimlerin fiziksel bir karşılığı yoktur. Bu nedenle bu potansiyel bu malzemedeki etkileşimleri modellemede yetersiz kalmıştır.

5.6.2.4 Buckingham Potansiyeli ile Simülasyon Çalışması

Bir önceki kısımda açıkladığımız gibi, Lennard-Jones potansiyeli ile yaptığımız çalışmalardaki sıra dışı fiziksel olmayan davranışlarından dolayı literatürde sıkça kullanılan önceki bölümlerde anlatılan (5.34) denklemi ile verilen Buckingham (BC) potansiyeli malzemedeki etkileşimleri modellemek üzere seçilmiştir.

Potansiyel ifadesinde bulunan A, ρ, ve C parametreleri önce GULP programında ayar edilmek üzere 0 K sıcaklıkta a örgü parametresi, B bulk modülü, G kesme modülü, E Young modülü, elastik sabitler C_{11}, C_{12}, C_{14}, kısmi elektriksel yükler, literatürde Mg_3N_2 kristali için daha önce hesaplanmış deneysel ve kuantum hesaplamalı verilere uygun şekilde ayarlandı. Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi malzemenin tüm özelliklerini birebir ayarlamak çok zordur. Önemli olan birinci öncelikte olan parametreleri ayar etmek diğerleri için ise olabildiğince değerlere yaklaşmaktır.

GULP programında tanımlı BC ile MOLDY programında tanımlı BC parametreleri düzenlenme şekli ile birbirine uymaz dolayısı ile GULP'tan MOLDY'ye geçiş yapılırken katsayıların düzenlenmesi gerekir. Şöyle ki;

$$\text{GULP;} \quad \Phi_{ij} = A_{ij} exp\left(-\frac{\mathrm{r}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} \tag{5.39}$$

$$\text{MOLDY;}\quad \Phi_{ij} = -\frac{A_{ij}}{r^6} + B_{ij}exp\left(C_{ij}r\right) \tag{5.40}$$

MOLDY →GULP dönüşümü için A→C, B→A, C→$\frac{1}{\rho}$ katsayıları arasındaki dönüşümlerin yapılması gerekir.

Tablo 5.6'da BC potansiyel parametreleri (GULP'ta) ve Tablo 5.7'de BC potansiyel parametreleri (MOLDY'de) verilmiştir.

Tablo 5.6 Mg_3N_2 için BC potansiyelinde GULP'ta potansiyel parametreleri

İyon-İyon	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å^6)	GULP
Mg-Mg	2.37x10^6	0.152	0	
Mg-N	3.57x10^3	0.247	35.53	
N-N	11.41	0.868	0	

Tablo 5.7 Mg_3N_2 için BC potansiyelinde MOLDY için potansiyel parametreleri

İyon-İyon	A (eV Å^6)	B (eV)	C (eV Å^6)	MOLDY
Mg-Mg	0	2.37x10^6	6.6	
Mg-N	35.53	3.57x10^3	4.05	
N-N	0	11.41	1.15	

MOLDY programında kullanılan girdi (in) ve kontrol (control) dosyaları EK-A'da verilmiştir.

Simülasyon kutusu, örgü sabiti $a = 9.9528$ Å olacak şekilde, 3072 Mg ve 2048 N atomu içeren 4x4x4 boyutlarında bir nano-kristal olarak hazırlanmıştır. Birim hücredeki 48 Mg ve 32 N atomu olmak üzere toplam 80 atomun konumu kesirli koordinatlar olarak tanımlanmıştır. (Bknz. EK-A) Elektriksel yükler Mg iyonu için 1.315 e$^-$, N iyonu için -1.7025 e$^-$ dir. Simülasyonda kesme frekansı (cutoff) olarak 20 A^0 seçilmiştir. Simülasyon hesapları yapılırken sistem ortalamaları üzerinden hareket edildiği için sistemdeki atomların sayısı ne kadar fazla olur ise bu o simülasyon için o kadar iyi , gerçekçi fiziksel sonuçlar verecektir.

NPT simülasyon koşulları şu şekilde düzenlenmiştir; simülasyon adım sayısı n 20000, adım aralığının Δt =0.05 ps, toplam simülasyon süresi 100 ps, ilk 30 ps

sistemin dengeye gelmesi için geçen süre, sonraki 70 ps ise istenen fiziksel özelliklerin hesaplanabilmesi ve istatistiksel ortalamaların alınması için bırakılmıştır. Sabit sıcaklık için Nose – Hoover ısı banyosu termostat ayarları seçilmiştir. Sabit basınç izobarik ortamın sağlanabilmesi için Parrinello – Rahman yöntemi seçilmiştir.

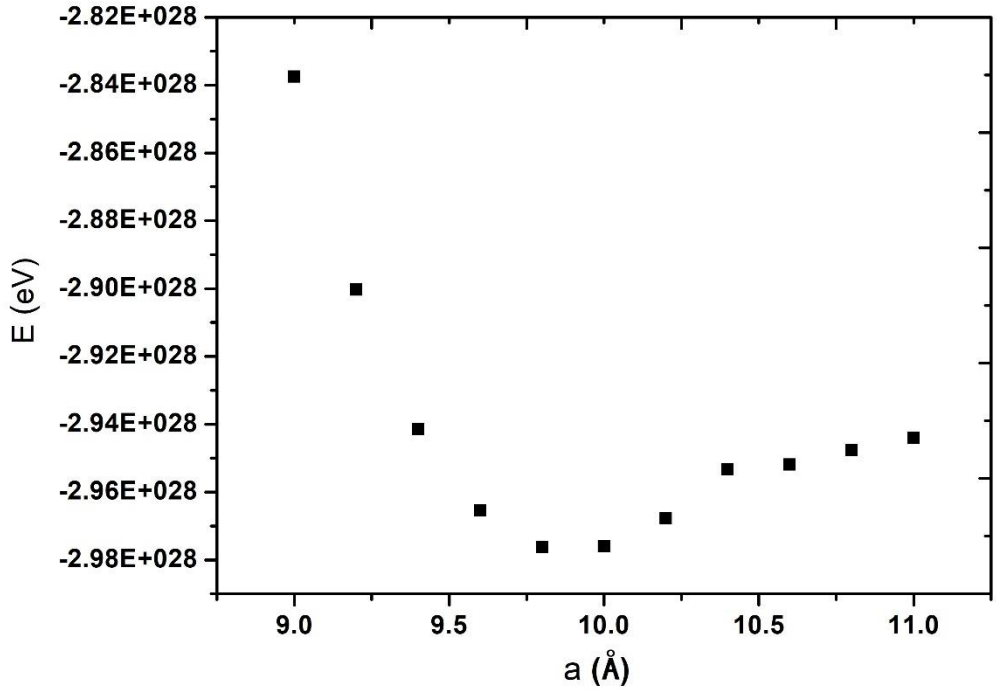
Tablo 5.8'de BC potansiyel çalışması için MOLDY ve GULP parametreleri verilmiştir. Tablo 5.8'de verilen değerlerin, literatürdeki değerleri LJ ve BC potansiyellerinin karşılaştırması, ileriki bölümlerde verilecektir.

Tablo 5.8 BC potansiyelinde MOLDY ve GULP simülasyon parametreleri

(NPT) simülasyonu						
MOLDY						
Mg	**N**	**Simülasyon Kutusunun Boyutu**	**Örgü Parametresi (Å)**	**Toplam Simülasyon Süresi (ps)**	**Efektif Yükler**	**Sıcaklık (K)**
3072 tane	2048 tane	4x4x4	9.9475	100	Mg= 1.315 e^- N= -1.7025 e^-	300
GULP						
Bulk Modülü (Gpa)	**Kesme Modülü (Gpa)**	**Young Modülü (Gpa)**	**C_{11} (GPa)**	**C_{12} (GPa)**	**C_{44} (GPa)**	**Sıcaklık (K)**
110.8	58.63	141.04	183.821	74.303	61.214	0

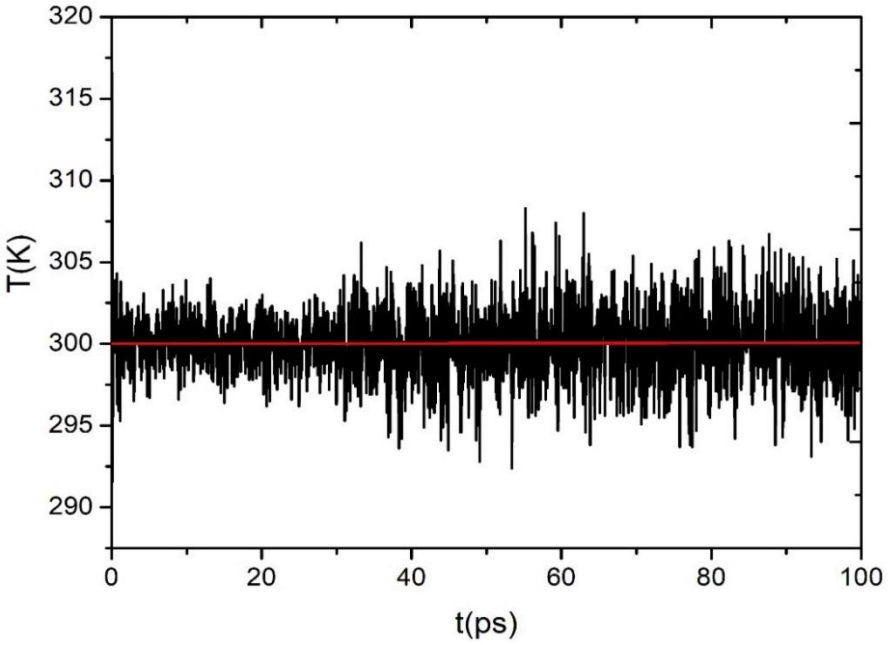
5.6.2.5 Buckingham Potansiyel Modelinde Statik Yapı ve Difüzyon

NPT simülasyonuna geçmeden önce model potansiyelimiz, 300 K'de NVE simülasyonunda enerji minimizasyon kriterini $\left(\frac{dE}{d\rho}\right)_T = 0$, sağlayacak şekilde test edildi. Bunun için bir önceki bölümde anlatılan simülasyon şartları ile, örgü parametresi Şekil 5.21'de 9 Å'dan 11 Å'a kadar 0.2 Å aralıklar ile değiştirilerek birim örgü başına iç enerji değişimi incelendi. Minimizasyon kriterini sağlayan örgü parametresi 9.94 Å literatürdeki 9.9528 – 9.9726 [73,74] değerleri ile uyumlu çıkmıştır.

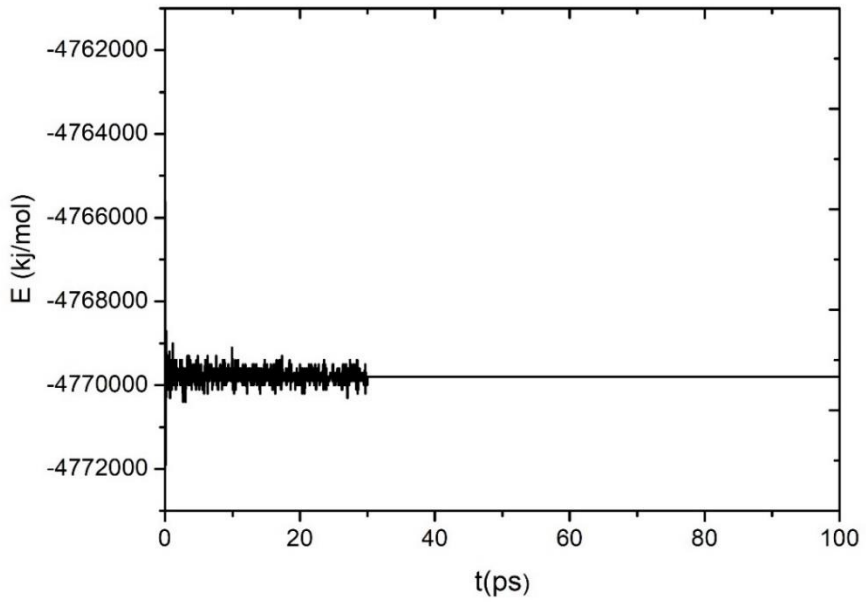


Şekil 5.21 NVE simülasyonunda Buckingham potansiyel modelinde Mg_3N_2'nin enerji minimizasyonu

Birim örgü başına ortalama toplam enerji -59662.34 $\pm$ 0.06 kj/mol'dür. Şekil 5.22, 300 K'de NVE simülasyonunda ortalama sıcaklık 300.04 $\pm$ 0.05 K değeri ile sabittir.



Şekil 5.22 NVE simülasyonunda Buckingham potansiyel modelinde Mg_3N_2'nin 300 K için, MD adımlarına göre sıcaklık dalgalanması



Şekil 5.23 NVE simülasyonunda Buckingham potansiyel modelinde Mg_3N_2'nin 300 K için, toplam enerjinin zamanla değişimi

Mg_3N_2'nin yapı kontrolü için yapı analiz program "VESTA" kullanılarak NPT ortamında X ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Örgü düzlemleri Bragg kanunu ile belirlenmiş ve Miller indisleri ile her bir pik noktası Şekil 5.24'de gösterilmiştir. Simülasyon ile bulunan Bragg açısına karşı gelen XRD pikleri literatürdeki toz halindeki Mg_3N_2 için yapılan deneysel çalışmalar [80] ile karşılaştırılmış ve uyum içinde olduğu görülmüştür. Bragg yasası ve Miller indisleri (h k l) ile ilişkisi (5.41) ifadesi ile verilir.

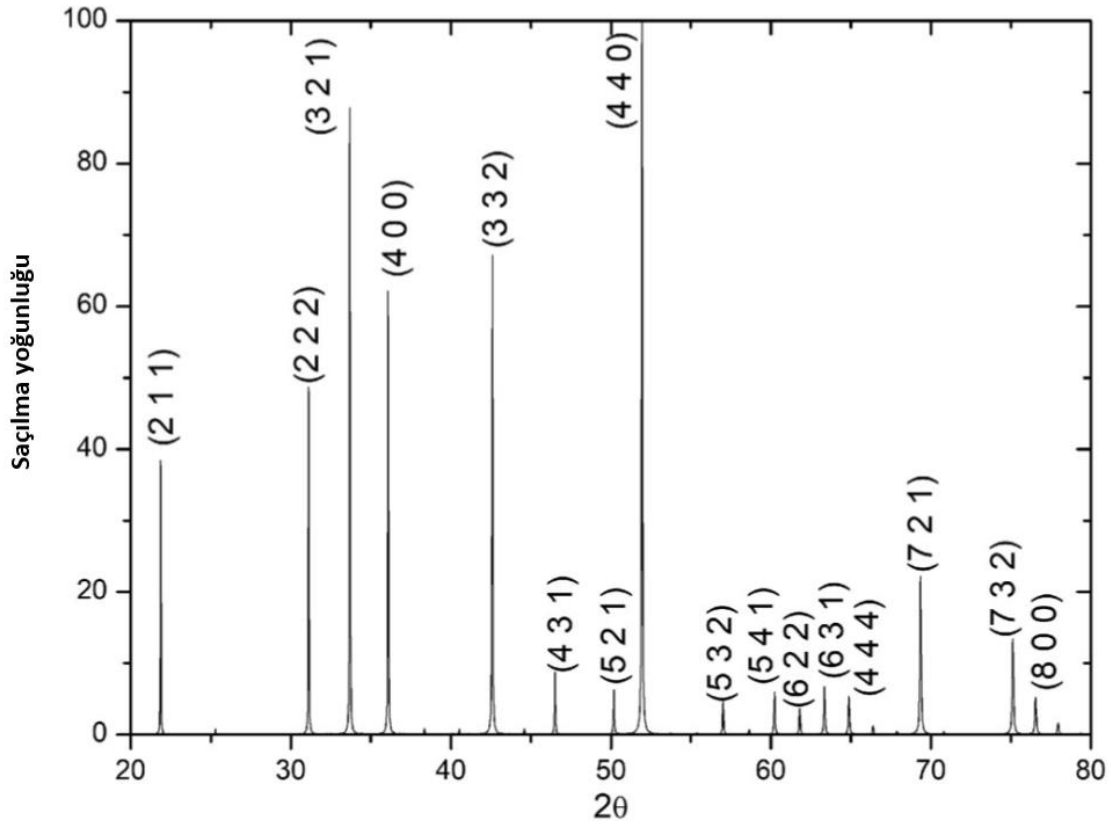
$$2\mathrm{d}.\sin\theta = n.\lambda$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{5.41}$$

Burada; h, k, l miller indisleri, a örgü sabiti, λ dalga boyu, d düzlemler arası uzaklık olup kübik kristaller için d, a ve miller indisleri arasında (5.42) bağıntısı vardır.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{5.42}$$

MD simülasyonu NPT ortamında 300 K sıcaklık değerinden başlayarak 50 K sıcaklık artışları ile tedrici olarak 2500 K sıcaklığa kadar ısıtılma yöntemi ile devam etmiştir. XRD ile yapı kontrolünden sonra malzemenin çeşitli sıcaklıklarda (300 – 800 - 1300 –1500 – 1800 - 1850-2500) K rdf ve msd grafikleri aşağıda verilecektir.

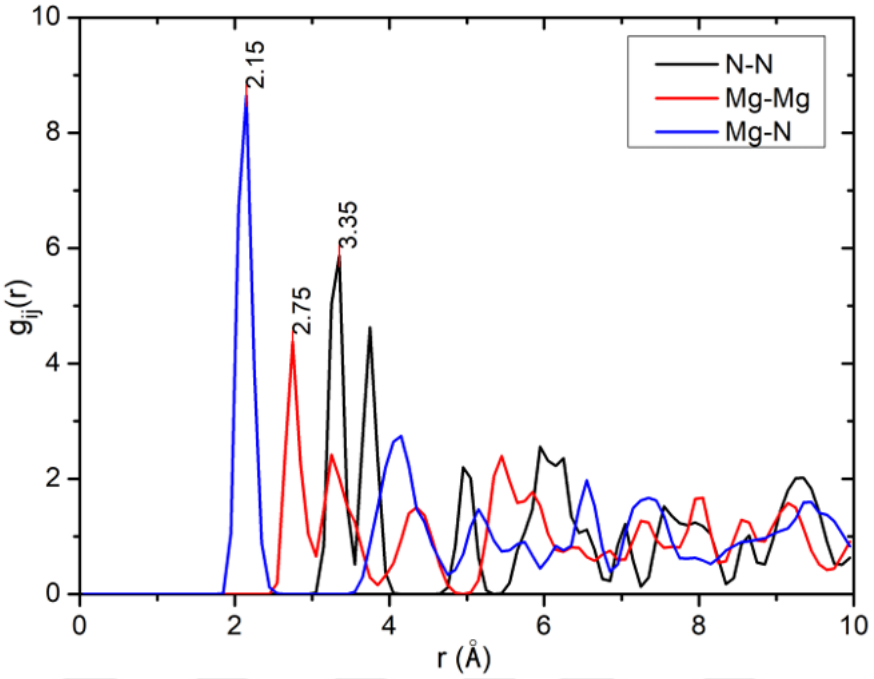


Şekil 5.24 Mg_3N_2'nin XRD analizi (saçılma yoğunluğunun Bragg açısına (birimi derece) göre değişimi)

İyon çiftlerinin ortalama en yakın komşu atom mesafeleri, 300 K için radyal dağılım fonksiyonu $g_{ij}(r)$'nin (Şekil 5.25) birincil pik noktalarının konumları ile bulunur. İyon çiftlerinin birbirine en yakın olabildiği mesafelere en yakın komşu atom mesafeleri denir. n_{ij} birinci koordinasyon sayıları sırası, $n_{MgN} = 4$, $n_{MgMg} = 6$, $n_{NN} = 6$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.26). Simülasyon çalışmasında en yakın komşu atom mesafeleri $r_{MgN}^{maks.} = 2.15$ Å, $r_{MgMg}^{maks.} = 2.75$ Å, $r_{NN}^{maks.} = 3.55$ Å olarak hesaplanmıştır. Literatürde kuantum hesaplamalı (first principle) simülasyon çalışmasında [81] en yakın komşu atom mesafeleri, $r_{MgN} = 2.11 - 2.21$ Å, $r_{MgMg} = 2.75 - 2.99$ Å, $r_{NN} = 3.37 - 3.81$ Å, deneysel çalışmada [73], $r_{MgN} = 2.08 - 2.18$ Å, $r_{MgN} = 2.72 - 2.95$ Å, $r_{MgN} = 3.31 - 3.75$ Å, olduğu görüldü.

Şekil 5.26'da $g_{NN}(r) = 3.35$ Å ve $g_{NN}(r) = 3.75$ Å'da ilk iki pik noktasında hesaplanan kümülatif $N - N$ koordinasyon sayısı 12, literatürdeki [73] 12 en yakın $N - N$ mesafeleri ile uyumludur.

Ayrıca Şekil 5.25'den görüleceği üzere 300 K için radyal dağılım fonksiyonda iyon çiftleri için, tepe noktalarının sivri ve düzenli şekilde uzun mesafelerde de devam ettiği görülür. Bu durum radyal dağılım fonksiyonunun katı hal için göstergesidir.

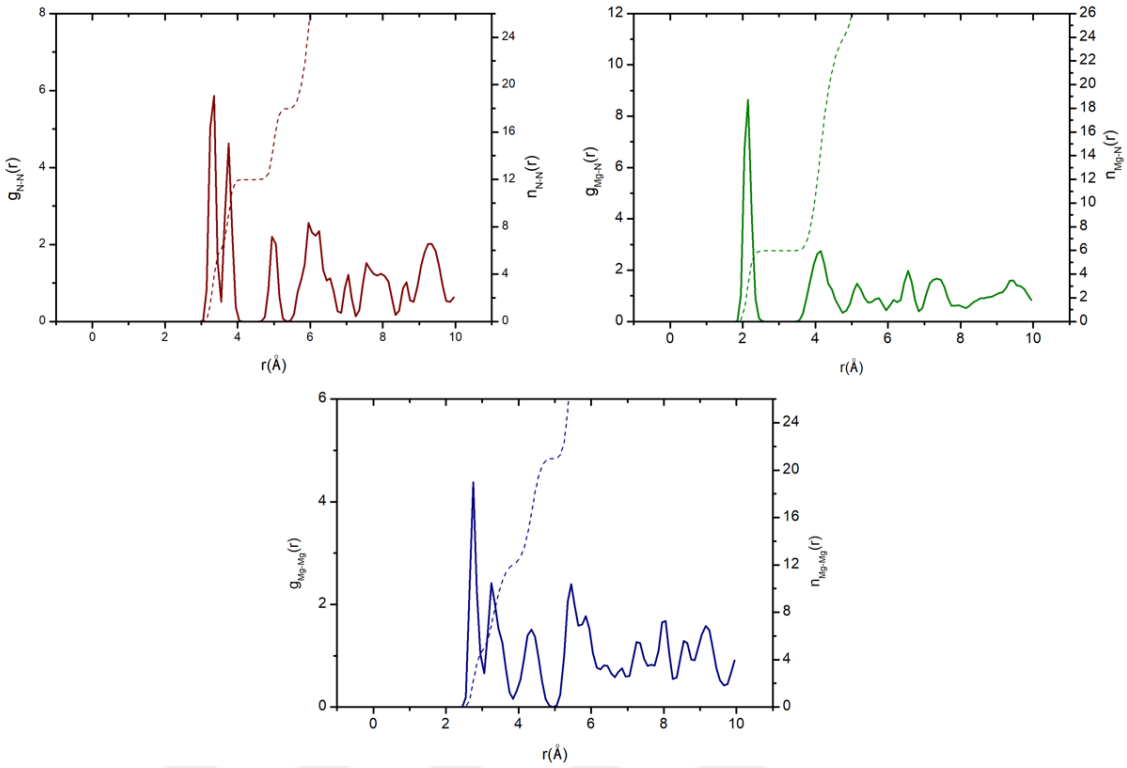


Şekil 5.25 Buckingham model potansiyelinde Mg_3N_2'nin 300 K sıcaklıkta radyal dağılım fonksiyonu ve en yakın komşu atom mesafeleri

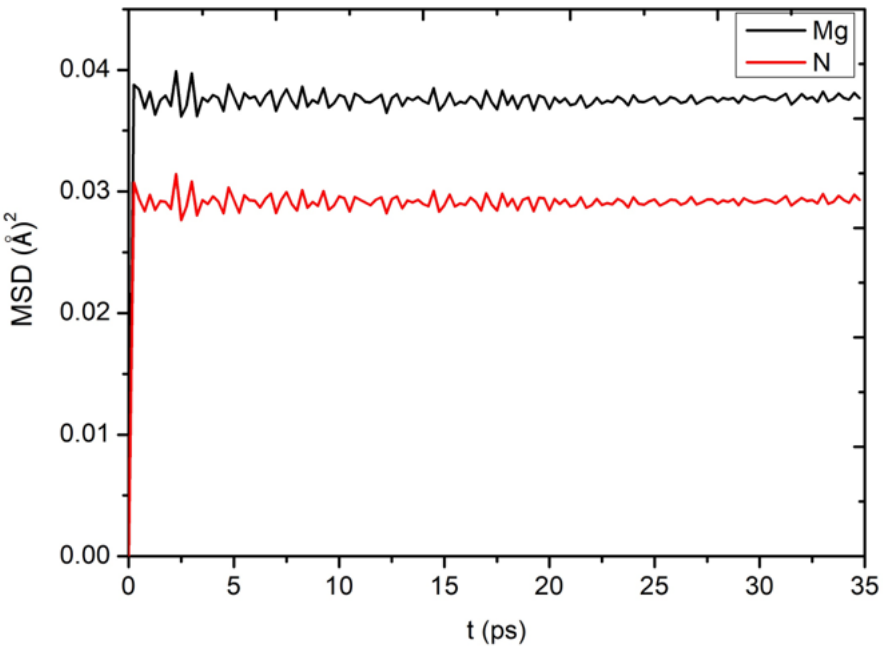
Mg_3N_2 kristali 300 K için rdf grafiğinden elde edilen komşu atom mesafeleri aşağıda Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9 BC potansiyelinde 300 K Mg_3N_2 en yakın komşu atom mesafeleri

İyon Çiftleri	$\boldsymbol{r}$(Å)
Mg-Mg	2.75
Mg-N	2.15
N-N	3.35

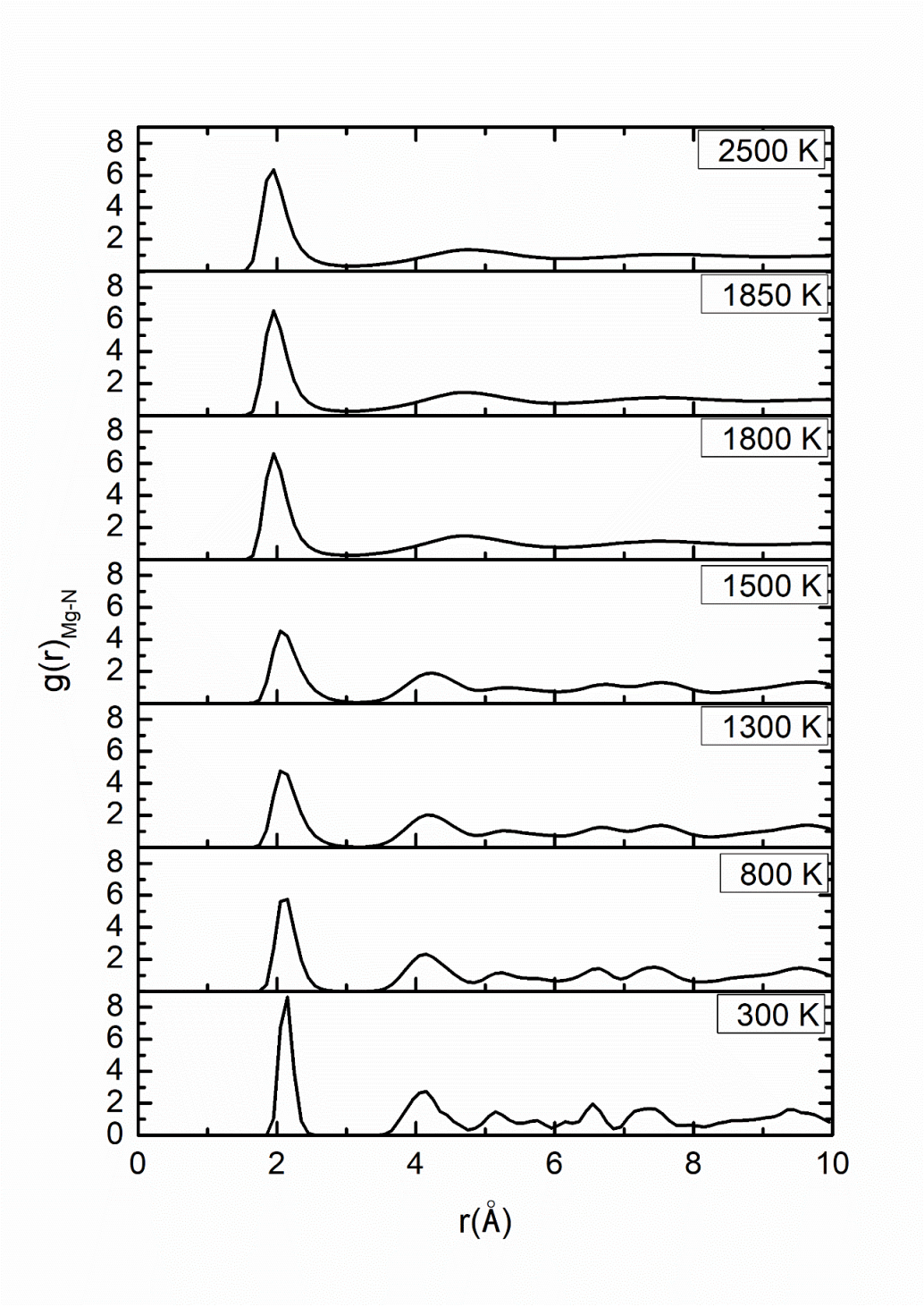


Şekil 5.26 Buckingham potansiyel modelinde sırası ile $N-N$, $Mg-N$ ve $Mg-Mg$ iyonlarının 300 K'de $g_{ij}(r)$ eğrileri ve koordinasyon sayıları



Şekil 5.27 Buckingham model potansiyelinde 300 K için Mg ve N iyonlarının ortalama kare yer değiştirmeleri

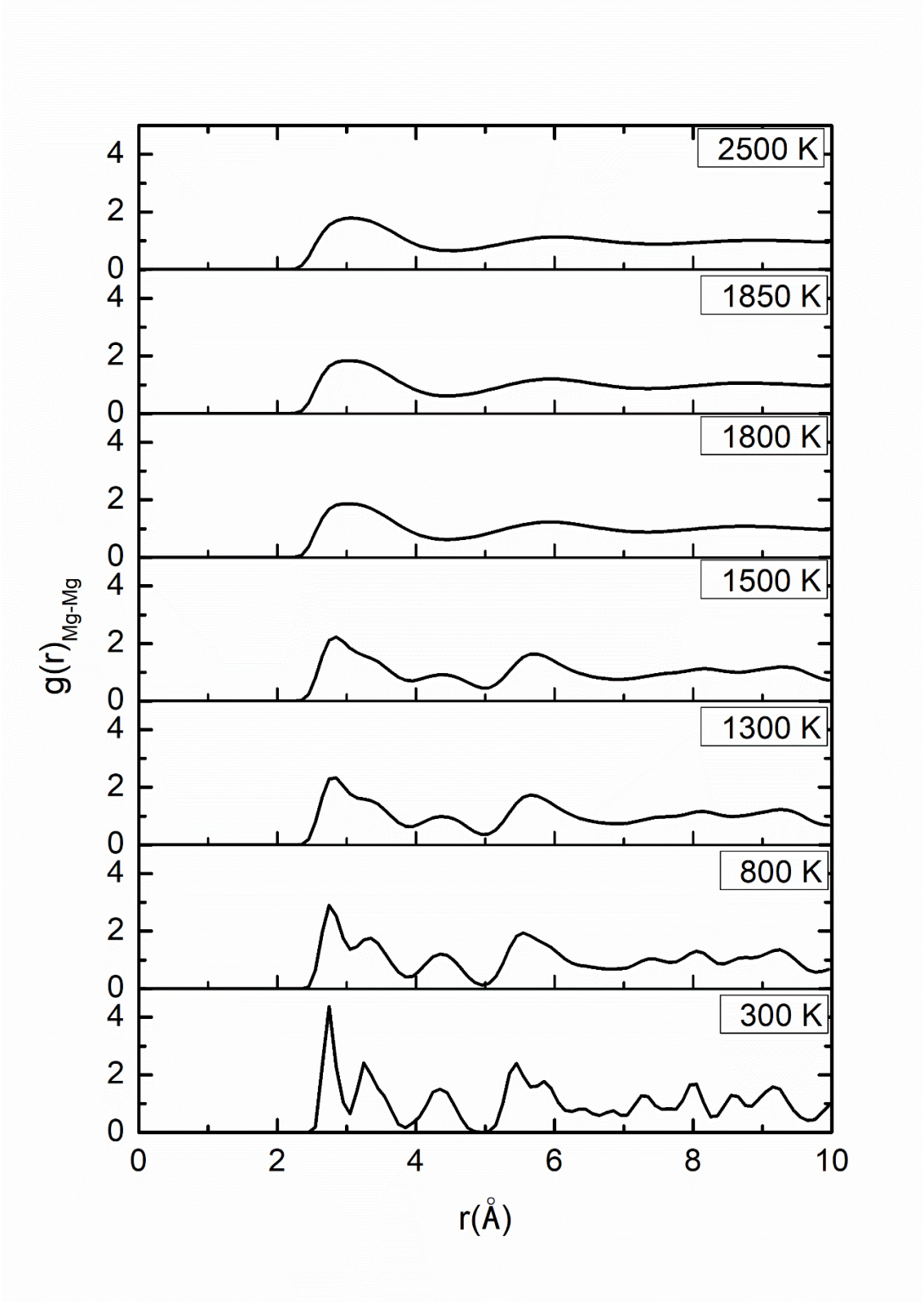
300 K için Mg ve N iyonlarının msd eğrilerindeki asimptotik eğimlerinin sıfır olduğu dolayısı ile örgü içinde iyonik hareketin olmadığı ve ortalama konumlarını korudukları görülür. (Şekil 5.27)



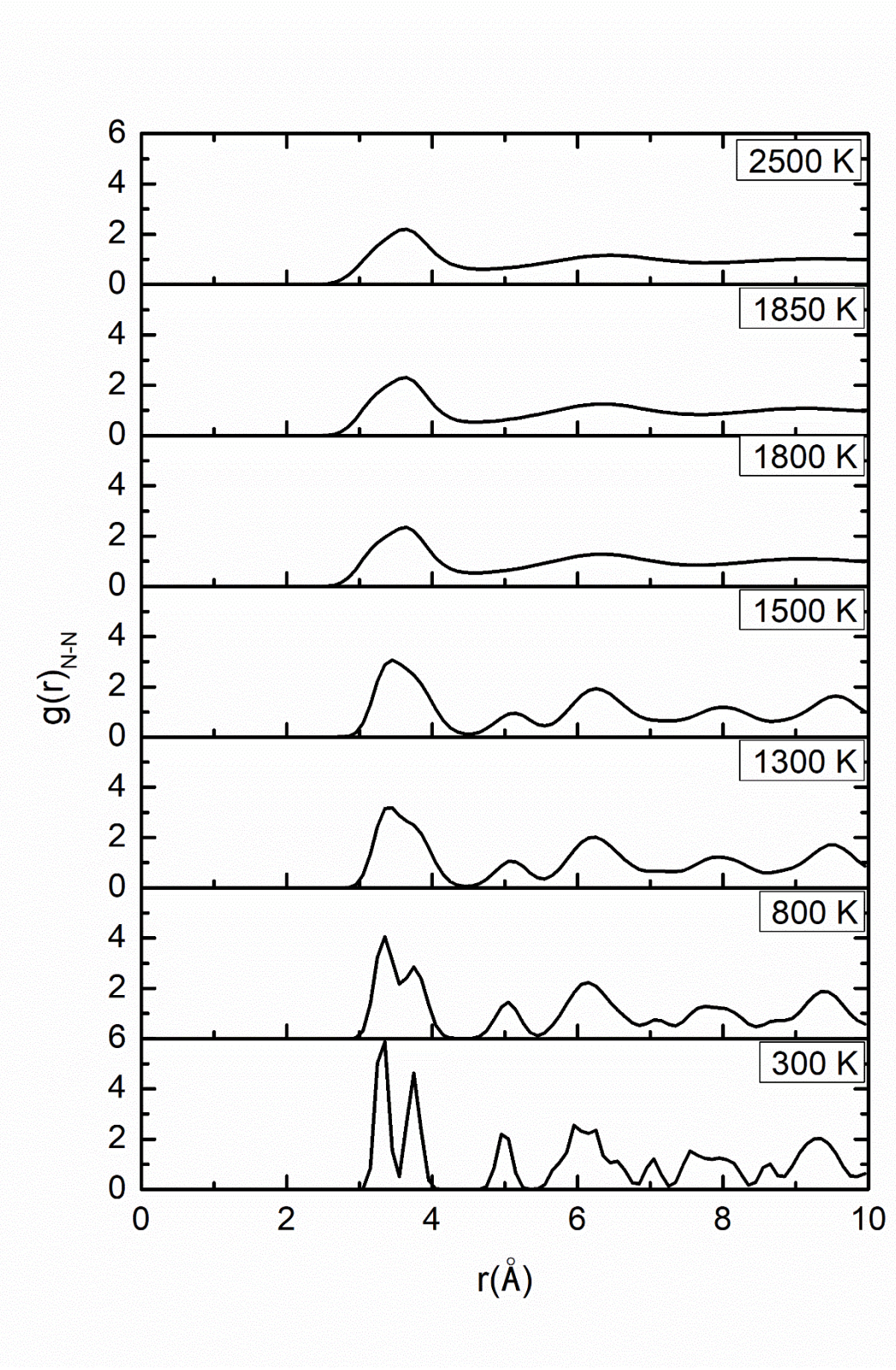
Şekil 5.28 Buckingham model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1800) K sıcaklıklarında $Mg-N$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonu grafikleri

Radyal dağılım fonksiyonu $g_{ij}(r)$, uzun mesafelerde kristal örgünün düzeni hakkında yapısal bilgiler verir. 300 K için tüm iyon çiftleri için ($Mg-N$, $Mg-Mg$, $N-N$) keskin ve düzenli şekilde tekrar eden pikler görülür. (Bknz. Şekil 5.28-

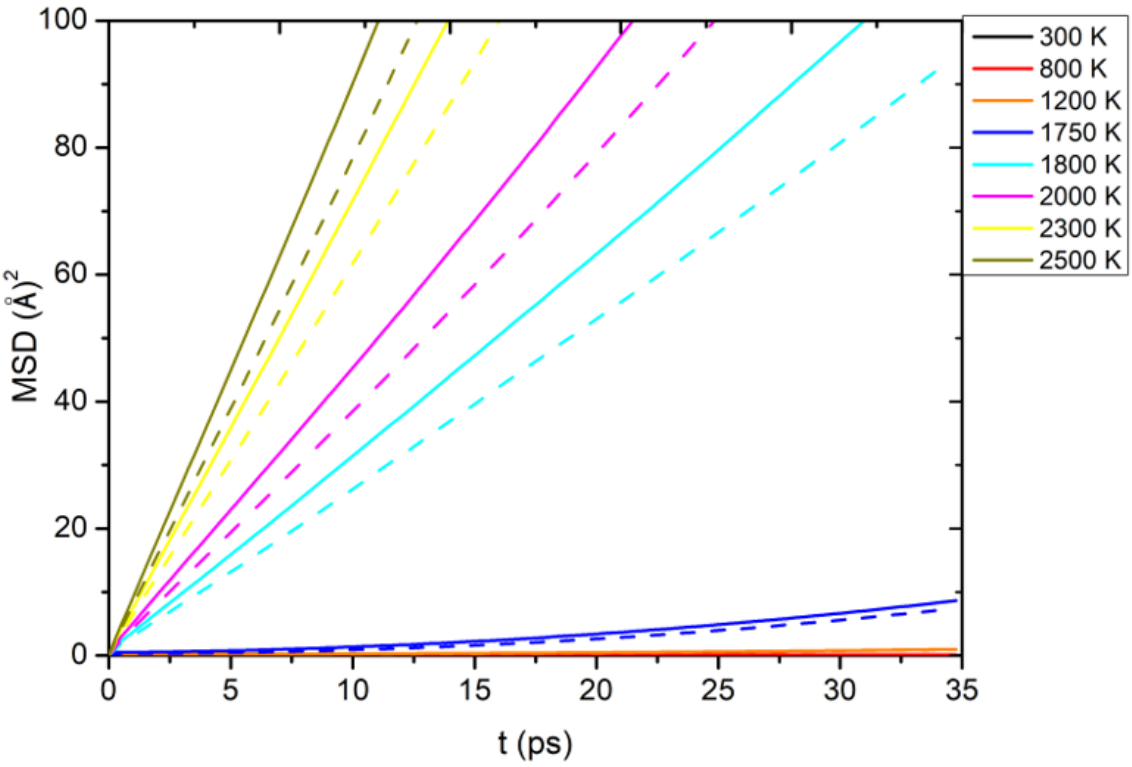
29-30) Bu durum malzemenin tipik düzenli bir katı olduğunu işaret eder. İyonlar arasındaki ayrışmalardan kaynaklı pikler arasındaki mesafeler ve koordinasyon kabuklarının açık bir şekilde ayrı ayrı gözükmesi de örgü düzenini göstermektedir. Sıcaklık artarken yoğun atomik titreşimlerden kaynaklı tüm iyon çiftleri için $g_{ij}(r)$ piklerinde genişleme ve düşme görülür. Şekil 5.28'de, 300-800 K arasında $Mg-N$ iyon çiftleri için uzun mesafelerde düzen korunurken Şekil 5.29-30'da $Mg-Mg$ ve $N-N$ iyon çiftleri için 800 K'den başlayarak en yakın komşu pikler ötelenerek difüzif bir yapı görülür. Sıcaklık daha fazla artıp 1800 K'e geldiğinde uzun mesafe düzeni tamamen kaybolur ve $g_{ij}(r)$ sıvı hal davranışı sergiler. Farklı cins iyon çiftlerinde örgü düzeninin aynı cins iyon çiftlerine göre daha yüksek sıcaklıklarda bozulmaya başlaması uzun erimli etkileşimlerde etkin olan Coulomb potansiyeli etkisidir.



Şekil 5.29 Buckingham model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1800) K sıcaklıklarında $Mg - Mg$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonu grafikleri



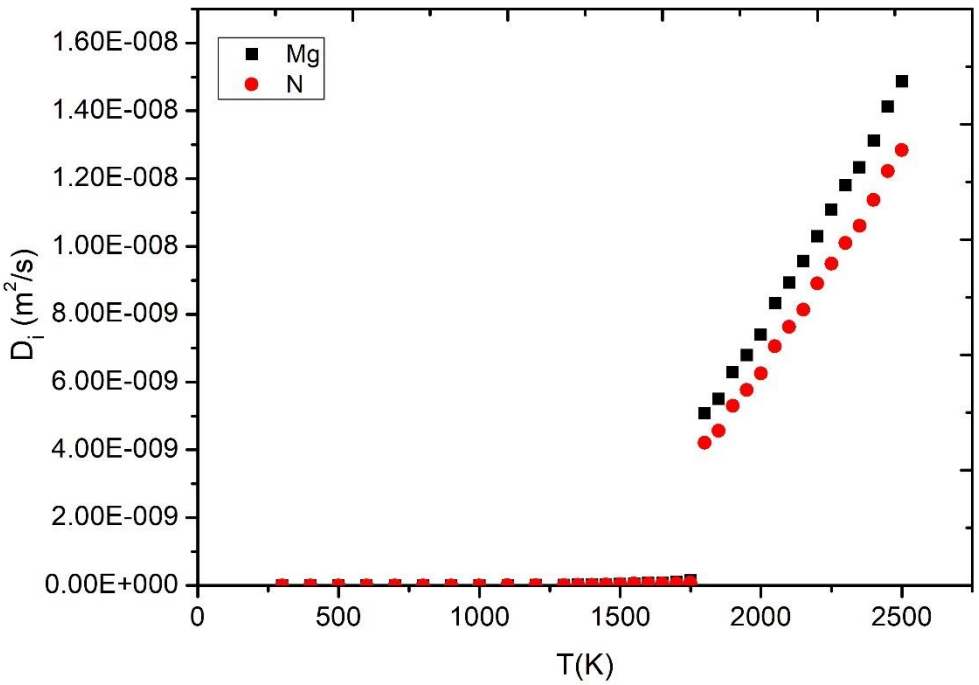
Şekil 5.30 Buckingham model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1800) K sıcaklıklarında $N-N$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonu grafikleri



Şekil 5.31 Buckingham model potansiyelinde (300-800-1300-1500-1550-1800-1850-2500) K için Mg (düz çizgi) ve N (kesikli çizgi) iyonlarının ortalama kare yerdeğiştirme grafikleri

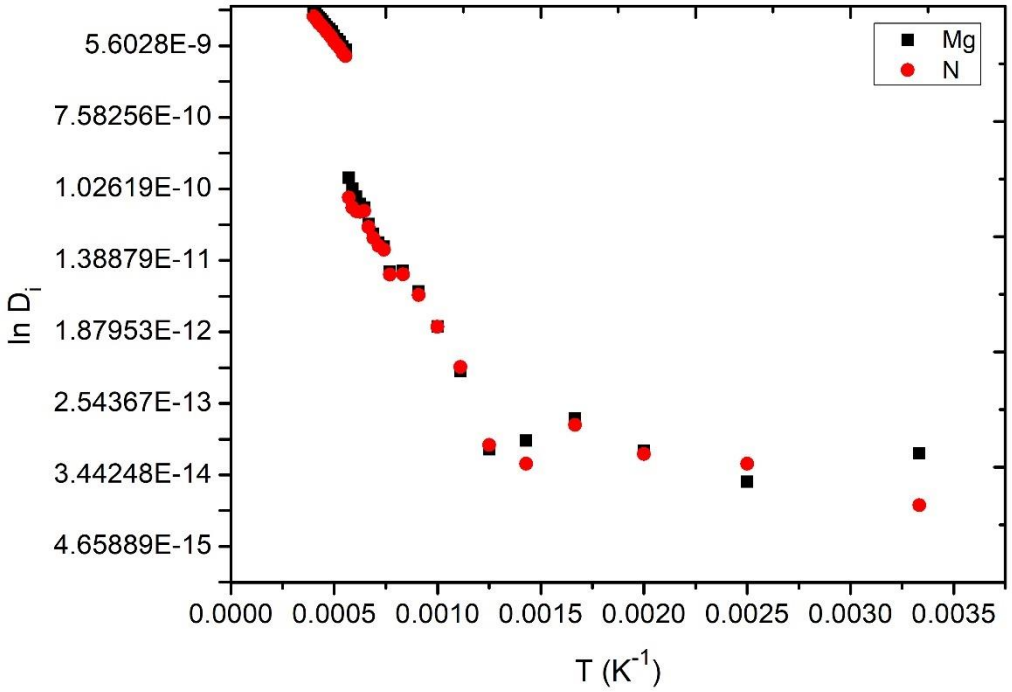
İyonik türlerin difüzyon süreçlerinin incelenmesinde ve bir sistemin katı veya sıvı halde olup olmadığının kontrolünde ortalama kare yerdeğiştirme (MSD) fonksiyonu $\langle r^2(t)\rangle$, kullanılır. Bu zamana bağlı ortalama kare yer değiştirme fonksiyonu $\langle r^2(t)\rangle$ çeşitli sıcaklıklar için Şekil 5.31'de çizilmiştir. Ayrıca MSD eğrisinin lineer rejimde geometrik eğiminden bulunan öz difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi (D_i), Şekil 5.32'de verilmiştir. Şekil 5.31'e göre, 1200 K'e kadar neredeyse asimptotik eğim sıfırdır. Bunun anlamı her iki iyon türü için de alt örgü düzeninin katı formda olmasını yani anyon (N) ve katyon (Mg) hareketliliğinin henüz başlamadığının göstergesidir. Erime noktası (T_m)'nın biraz altında 1750 K ve üzerinde anyon ve katyon hareketliliğinin başladığı, msd'nin lineer olarak değişmeye başlamasıyla görülür. Bununla beraber T_m'nin üstündeki sıcaklıklarda $(T_m > 1800)$ anyon ve katyonların difüzif hareketliliği başlamıştır. Msd eğrisinin lineer olarak değişimi her iki iyon türünün sıvı gibi davranışının

belirtisidir. Lineer değişimin başladığı bu sıcaklık değeri malzemenin erime sıcaklığı olan 1773 K'e çok yakındır.



Şekil 5.32 Buckingham potansiyel modelinde Mg_3N_2 için sıcaklığa bağlı öz difüzyon katsayıları

Şekil 5.32'de difüzyon katsayıları yaklaşık 800 K'e kadar sıfırdır. Daha sonra termal çalkantılar ile 1750 K'de küçük difüzif değerler yaklaşık $10^{-10}cm^2s^{-1}$ değerine ulaşır. Erime noktası üzerinde ani bir sıçrayış ile bu değer 1800 K'de $5x10^{-5}cm^2s^{-1}$'e ulaşır. Bu ani artışın sebebi sıvı fazda iyonların difüzyonudur. Aşağıda Şekil 5.33'de, öz difüzyon katsayılarından yararlanılarak elde edilen Mg_3N_2 için Arrhenius grafiği verilmiştir.



Şekil 5.33 Buckingham model potansiyelinde Mg_3N_2için Arrhenius grafiği

İyon transfer sayıları (5.35) ifadesi ile verilmişti. Mg ve N iyonlarının 1850 K'deki transfer sayıları (5.43) ifadesinde verilmiştir.

$$t_{Mg} = \frac{D_{Mg}}{(D_{Mg} + D_N)} = \frac{5.5x10^{-9}}{(5.5x10^{-9} + 4.56x10^{-9})} = 0.5467$$
$$t_N = \frac{D_N}{(D_N + D_{Mg})} = \frac{4.56x10^{-9}}{(4.56x10^{-9} + 5.5x10^{-9})} = 0.4533 \quad (5.43)$$

Mg ve N iyonlarının kütle ve iyon yarıçapı oranları (5.37) ifadesi ile önceki bölümde hesaplanmıştı.

$$\frac{m_N}{m_{Mg}} \cong 0.6 \qquad \frac{r_N}{r_{Mg}} \cong 2.5$$

İyon transfer sayıları yaklaşık 800 K'e kadar sıfırdır. 500 K ile 900 K arasında N iyonları daha hafif olduğundan dolayı Mg iyonlarına göre daha difüzif etki gösterirken faz değişim sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklık değerlerinde Mg iyonları

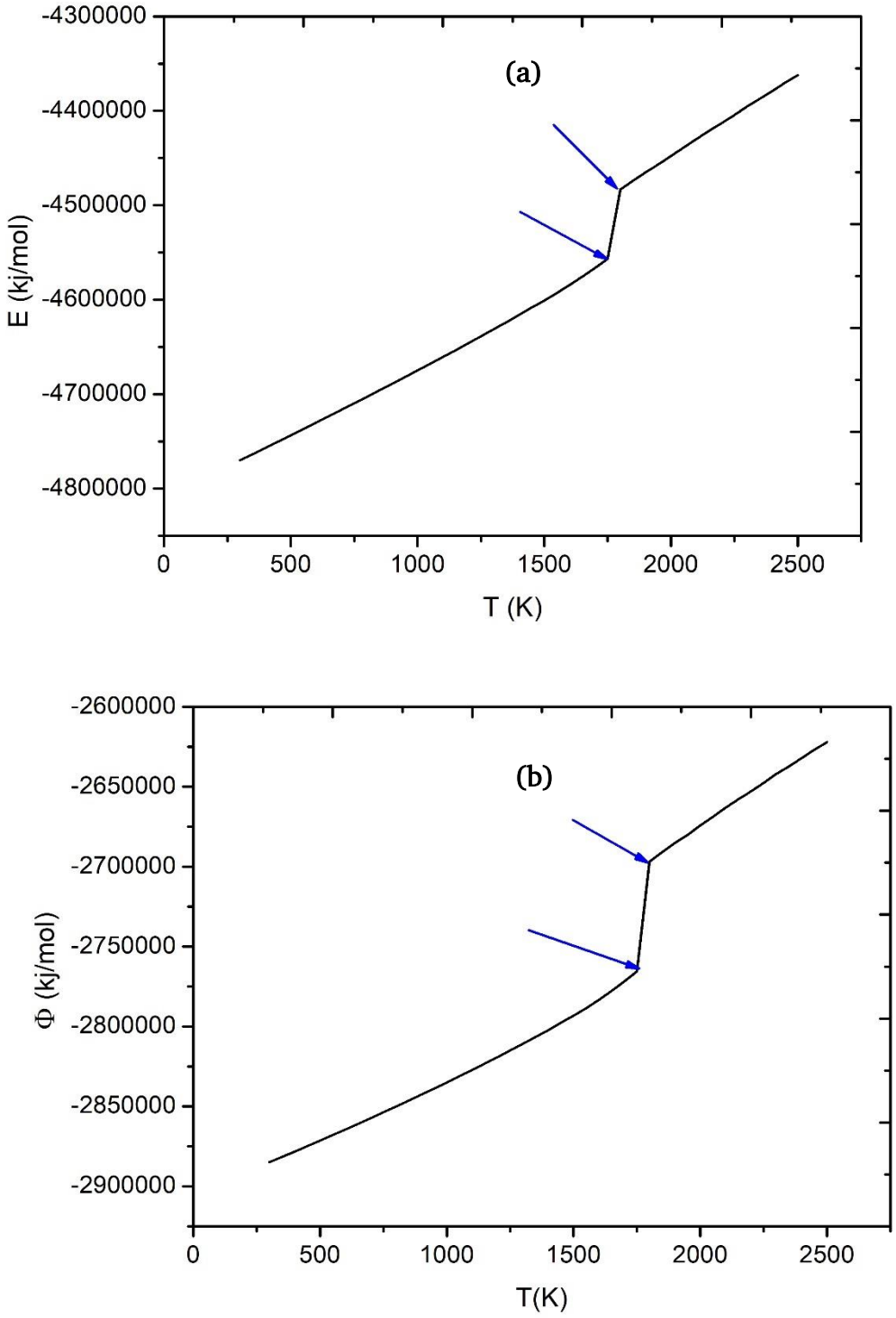
daha difüziftir. Buradan hareketle iyonik difüzyonda kütlenin değil iyonik yarıçapın belirleyici büyüklük olduğu sonucuna varılır.

Şekil 5.33'de verilen Arrhenius grafiğinden sırasıyla katı ve sıvı fazlar için iki adet lineer rejim sırasıyla, 800-1750 K ve 1800-2500 K'de belirgin şekilde görülür. Bu iki rejim için Arrhenius grafiğinin eğiminden hesaplanan E_{a_i} aktivasyon enerjileri, katı faz için $E_{a_{Mg}} = 0.94\, eV$, $E_{a_N} = 0.82\, eV$, sıvı faz için $E_{a_{Mg}} = 0.60\, eV$, $E_{a_N} = 0.62\, eV$'dur.

5.6.2.6 Buckingham Potansiyel Modelinde Mg_3N_2'nin Termal Özellikleri

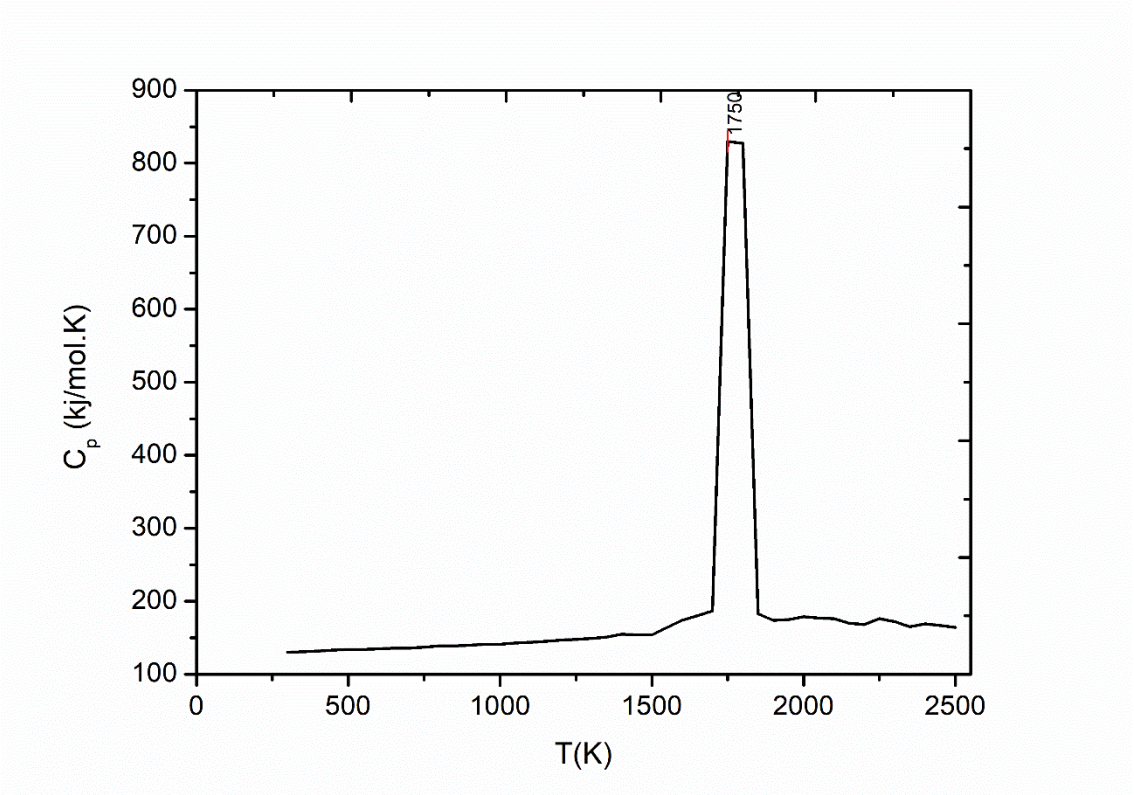
NPT simülasyonunda ısıl olarak aktive edilmiş faz geçişlerini BC potansiyeli modelinde incelemek üzere bu kısımda sırası ile toplam enerjinin, potansiyel enerjinin, sabit basınçta ısı kapasitesinin, örgü sabitinin, lineer termal genleşme katsayısının sıcaklık ile değişim grafikleri verilecektir.

Şekil 5.34'de, sıcaklık artışı ile hem potansiyel enerji hem de toplam enerjide görülen lineer artış (1750-1800) K sıcaklık diliminde ani olarak bir sıçrama ile süreksizlik göstermektedir. Enerjide meydana gelen bu süreksizlik yapısal değişikliğe yani katı→sıvı faz değişimini gösterir.



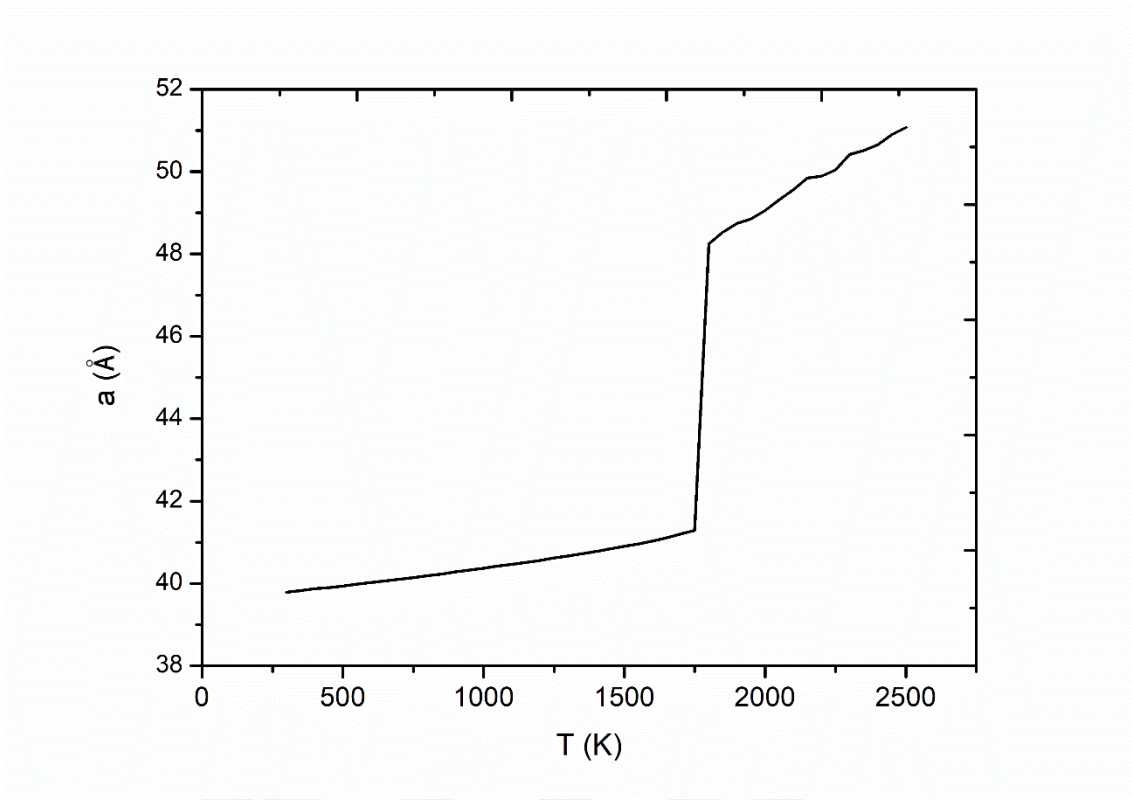
Şekil 5.34 Buckingham potansiyel modelinde Mg_3N_2'nin a) toplam enerji E'nin, b)potansiyel enerjinin Φ'nin sıcaklığa bağlı değişimi

Malzemenin faz değişiminin incelenebileceği analiz çalışmalarından bir diğeri de ısı kapasitesine bakmaktır. BC potansiyel modelinde Şekil 5.35'de Mg_3N_2'nin sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 5.35 Mg_3N_2'nin Buckingham potansiyel modelinde sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi

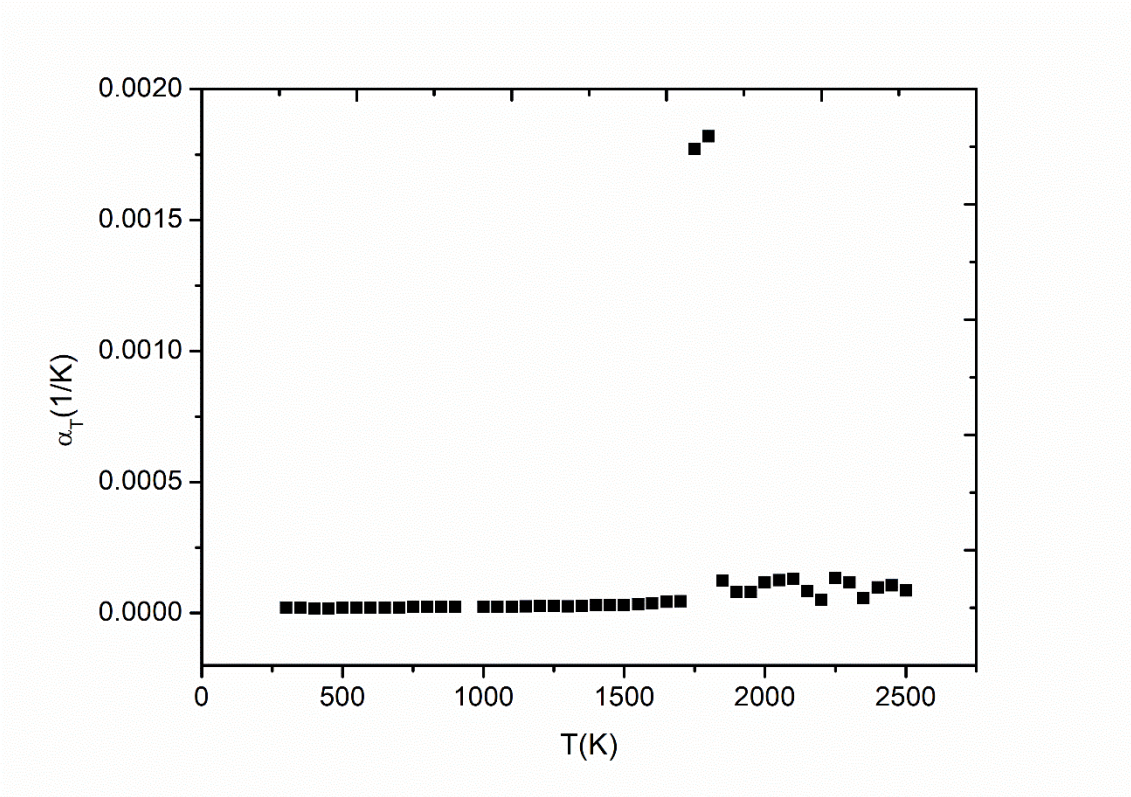
Grafiğin sıcaklık artışına karşı 1700 K'den önce, 1800 K'den sonra sabit değerde (Dulong-Petit sabit değeri, $C_p \cong 3R = 25\ kj/mol.K$) olduğu 1750 K'de ani bir yükselme ile pik verdiği görülür. Bu ekstremum noktada malzemede yapı değişikliği olduğu düşünülür.



Şekil 5.36 Mg_3N_2'nin Buckingham potansiyel modelinde sıcaklığa bağlı örgü sabitinin değişimi

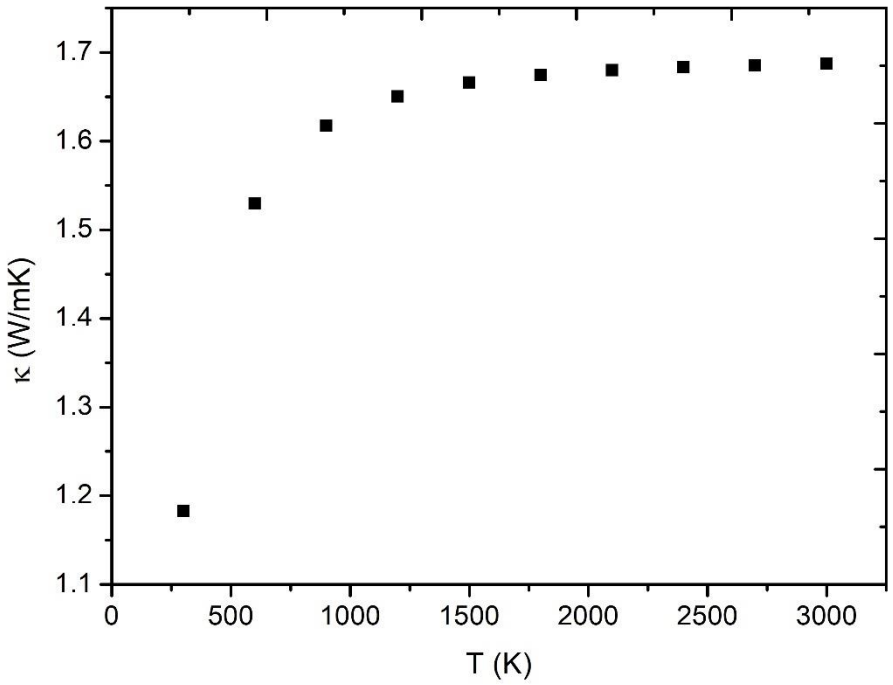
Şekil 5.36'da (1750 – 1800) K aralığında sıcaklığa bağlı lineer olarak artan örgü sabitinde enerjide olduğu gibi ani olarak bir yükselme ve grafikte süreksizlik görülmektedir.

Mg_3N_2 için sıcaklık artışına bağlı olarak lineer termal genleşme katsayısının α_T'nin değişimi önceki bölümde verilen (5.38) ifadesi ile hesaplanır. (1750-1800) K aralığında Şekil 5.37'de görülen süreksizlik yapı değişimini işaret eden bir durumdur.



Şekil 5.37 Mg_3N_2'nin Buckingham potansiyel modelinde termal genleşme katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi

Isıl iletkenlik katsayısı $\boldsymbol{\kappa}$, termoelektrik malzemeler için önemli bir katsayıdır. Tez çalışmasında ısıl iletkenlik katsayısı hesaplanırken GULP hazır kodlardan faydalanılmıştır. Literatürde bu malzeme için deneysel ısıl iletkenlik çalışmasına rastlanılmamıştır. Bu sebeple burada verilen sonuçlar tahmini bir öngörü niteliği taşımakla beraber eğrinin davranışı genel olarak ısıl iletkenlik eğrileri ile uyuşmaktadır. Şekil 5.38'de malzeme erime noktasına kadar eksponansiyel şekilde bir artış gösterirken erime noktasından sonra sabit değere ulaşıp değişmemektedir.



Şekil 5.38 Mg_3N_2'nin Buckingham potansiyel modelinde termal iletkenlik katsayısının sıcaklığa göre değişimi

Model potansiyel olarak seçilen Buckingham potansiyeli ile yapılan simülasyon çalışmasında, Mg_3N_2 kristalinin sıcaklığa bağlı rdf, msd, enerji, ısı kapasitesi, kafes parametresi, lineer termal genleşme katsayısı grafiklerinden malzemenin erime sıcaklığı 1800 K olarak tahmin edilmiştir. Deneysel erime sıcaklığının bu malzeme için yaklaşık olarak 1773 K olduğunu önceki bölümlerde belirtmiştik. Simülasyonda tahmin edilen erime sıcaklığının deneysel veriden çok az bir sapma göstermesi ve diğer grafiklerin fiziksel anlamlı sonuçlar vermesi bu potansiyel modelin ilgili malzeme için etkileşimleri açıklamada yeterli olacağı sonucunu doğurur.

5.6.2.7 Lennard-Jones ve Buckingham Potansiyel Modellerinin Simülasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Bu bölümde Mg_3N_2 malzemesi için model potansiyel olarak seçilen Lennard-Jones (LJ) ve Buckingham (BC) potansiyellerinin simülasyon sonucu elde edilen verileri karşılaştırılmıştır.

Karşılaştırmalı simülasyon şartları Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10 LJ ve BC potansiyel modelleri için simülasyon şartları

Simülasyon Programı	MOLDY
Potansiyel Ayar Programı	GULP
Simülasyon Kutusu Boyutu	4x4x4
İyonlar	Mg=3072 adet, N=2048 adet
İyon Yükleri (e^-)	Mg=0.78609, N=-1.17913, (LJ) Mg=1.135, N=-1.17025, (BC)
Simülasyon Süresi (ps)	100
İstatistik Ortam	NPT

En yakın komşu atom mesafelerinin karşılaştırılması Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.11 LJ ve BC potansiyellerinde en yakın komşu atom mesafeleri

	$r\ (A^o)$		
İyon-İyon	LJ	BC	Deneysel / Kuantum Hesaplamalı
Mg-N	2.15		2.15 [5.24], 2.145 [5.h]
Mg-Mg	2.75		2.75 [5.24], 2.72 [5.h]
N-N	3.35		3.35 [5.24], 3.31-3.72 [5.h]

Her iki potansiyel modeli için de NPT simülasyonunda MOLDY'de elde edilen en yakın komşu atom mesafeleri aynı olup literatürdeki sonuçlar ile uyumludur.

Örgü parametresi ve mekanik özelliklerin karşılaştırmaları Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.12 LJ ve BC potansiyellerinde örgü ve modüllerin karşılaştırması

Büyüklük	LJ	BC	Deneysel / Kuantum Hesaplamalı
a (A^o)	9.96	9.9475	9.972 [4], 9.957 [5], 10.09 [81], 9.9528 (73], 9.9551 [9],
B (GPa)	104.8	110.809	109.31[4], 104.6 [81], 104.8 [8]
G_V (GPa)	46.3186	58.6316	
G_R (GPa)	45.5613	58.4572	73.5 [81], 71.5 [8]
G_H (GPa)	45.9369	58.5444	
Y GPa)	104.74	141.0431	178.7 [81],174.7 [8]
C_{11} GPa)	157.166	183.821	237.3 [81]
C_{12} GPa)	78.619	74.3036	25.3 [81]
C_{44} GPa)	51	61.2136	59.5 [81]
ϑ	0.31	0.28	0.22 [81]
A	1.3	1.12	1.12 [81]
G_H/B	0.438	0.528	0.70 [81], 0.68 [8]

Burada ϑ poisson oranını, A ise Zener anizotropi faktörünü temsil etmektedir.

Poisson oranının üst sınırı teorik olarak $\nu \leq 0.5$ olarak sınırlandırılmıştır. Eksenel bir yük altındaki malzeme için Poisson oranı;

$$\nu = -\frac{\in_{yanal}}{\in_{eksenel}} \tag{5.44}$$

(5.44) ifadesi ile verilir. Burada $\in_{yanal}$, kuvvet doğrultusundaki gerinim, $\in_{eksenel}$, kuvvete dik doğrultaki gerinimi anlatır. Poisson oranı 0.5 olan malzemelerde, üzerindeki tüm gerinimler toplamı sıfır olacağından toplam hacim değişimi de sıfır olur. Bu tür malzemeler sıkıştırılamazlar. (elmasın Poisson oranı $0.48 \approx 0.5$) Poisson oranının mekanik özellikler ilişkisi (5.45) ifadesi ile verilir.

$$\nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \tag{5.45}$$

Zener anizotropi oranı A, kübik kristaller için anizotropiyi açıklamak için kullanılır. Elastik sabitler ile A arasındaki ilişki (5.46) ifadesi ile verilir.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{5.46}$$

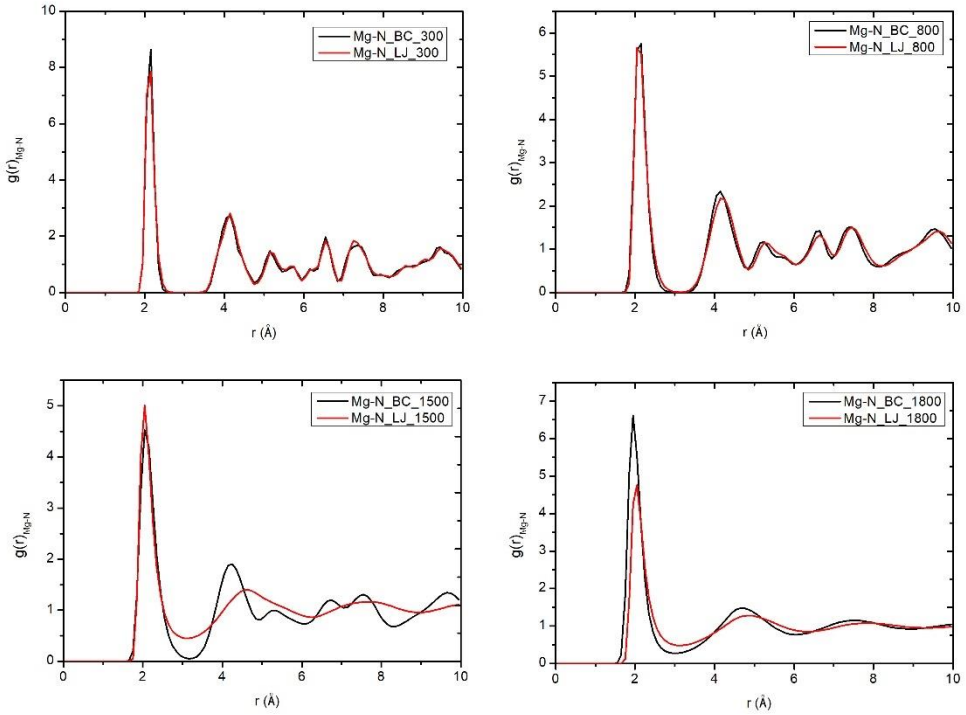
$C_{11} - C_{12}$ farkının yüksek olması ve Young modülü, Mg_3N_2 için zayıf plastiklik belirtir. Poisson oranı ile zayıf plastikliği işaret ederken süneklik şartı $C_{11} - C_{12} > 0$ şartı da sağlanmış olur. Kesme modülü G_H'ın Bulk modülü B'ye oranı G_H/B, süneklik/gevreklik kritik değeri olan 0.5'e çok yakındır. Zener anizotropi oranı, izotropik malzemeler için 1'e gider. Mg_3N_2 için Zener faktörü birim değer (1'den) %12 oranında sapmıştır.

Tablo 5.12'de simülasyon sonuçları, diğer çalışmalara (deneysel ve first principal) göre; Örgü parametresi, LJ için +%0.07, BC için -%0.05, Reuss yöntemi ile hesaplanan kesme modülü yaklaşık, LJ için -%36.28, BC için -%18.24, Young modülünde, LJ için -%40, BC için -%19.3, Elastik sabitlerde C_{11}, LJ için -%33.8, BC için -%22.5, C_{12}, LJ için +%211, BC için +%193, C_{44}, LJ için -%14.3, BC için +%2.9, Poisson oranı LJ için +%29, BC için +%23, Zener faktörü, LJ için +%14, BC için +%0, G_H/B, LJ için -%35.59, BC için -%28.78 oranlarında sapmıştır.

Mekanik özelliklerde görülen bu sapma değerlerine göre model potansiyellerimiz BC, LJ'ye göre daha fizikseldir. Bununla birlikte Mg_3N_2 etkileşimlerini açıklamada mükemmel bir potansiyel değildir. Ancak sıcaklık değişimi ile katı fazdan sıvı faza geçişte yapısal, termodinamik ve iyon transfer özelliklerinin açıklanmasında Buckingham (BC) potansiyeli yeterli bir model potansiyeldir.

Aşağıda LJ ve BC potansiyel çalışmalarının sıcaklığa bağlı radyal dağılım grafikleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.39-40'da, 300 K'de her iki potansiyel modelinde de sivri, belirgin piklerin uzun erimli mesafelerde de devam ettiği görülür. Bu sebeple LJ ve BC potansiyel modellerinde malzeme bu sıcaklıkta düzenli istiflenmiş yapıyı işaret ederken, en yakın komşu atom mesafeleri de her iki modelde eşittir. Koordinasyon kabuklarında bir kayma yoktur.

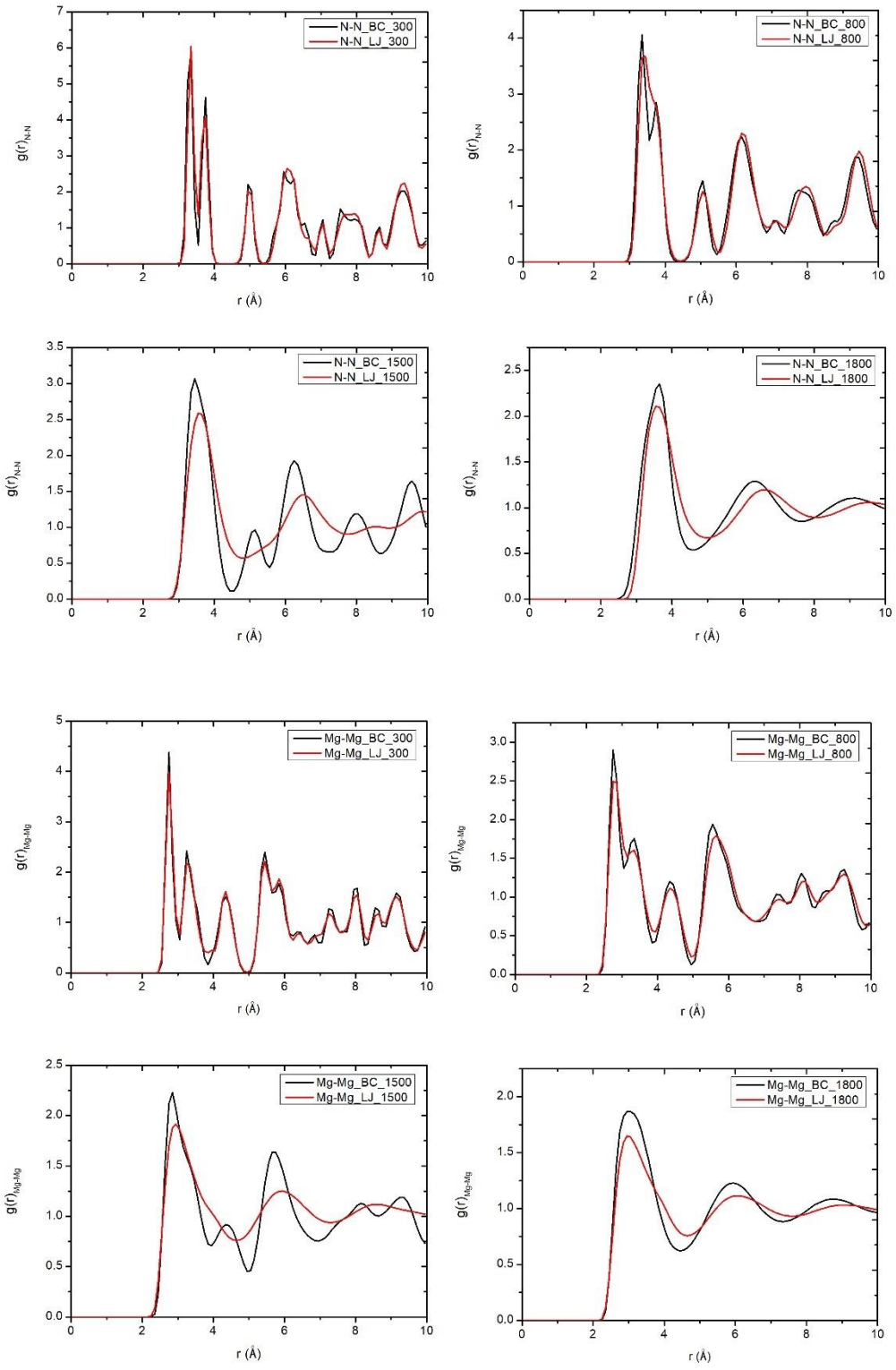


Şekil 5.39 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde (300-800-1500-1800) K sıcaklıklarda $Mg-N$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırması

800 K'de (Şekil 5.40) anyon-anyon alt örgüde LJ potansiyeli için ikinci koordinasyon kabuğunun kaybolduğu ancak bu sıcaklıkta BC potansiyel modelindeki etkileşimler için anyon alt örgülerde düzenli yapının devam ettiği görülür. Sıcaklık 1500 K'e ulaştığında katı formda radyal dağılım eğrisinde görülen 8 adet pikin (koordinasyon kabuğu) BC modeli için 5'e, LJ modeli için 2'ye düşmesi, bu sıcaklıkta BC modelinde uzun mesafelerde halen alt örgü düzeninin devam ettiğini, LJ modelinde örgü düzeninin bozulduğunu işaret eder.

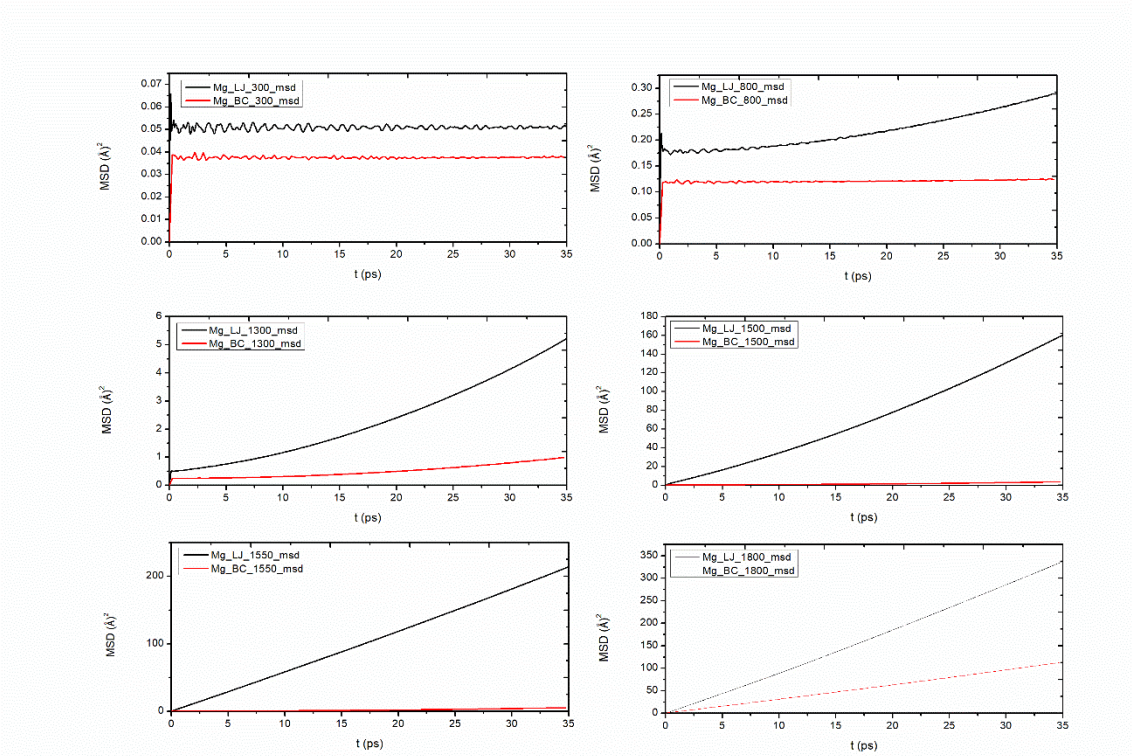
Katyon-katyon etkileşmesinin radyal fonksiyon eğrisi sıcaklık ile değişiminde (Şekil 5.40) ise 800 K'de LJ için ikinci koordinasyon kabuğunun tam olarak kaybolmadığı ancak ikinci koordinasyon kabuğu ile birinci koordinasyon kabuğunun ayrışma sınırlarının kaybolmaya başladığı görüldüğü için yine anyon-anyon rdf eğrilerinde olduğu gibi katyon-katyon rdf eğrilerinde de alt örgüde bu sıcaklık için bozulmalar vardır. Katyon-katyon alt örgü düzeninde bozulmalar anyon-anyon etkileşimlerine göre daha yüksek sıcaklıklarda görülür. BC

potansiyel modelinde 1500 K'e kadar alt örgü düzenlerinden ciddi anlamda bir bozulma görülmez.



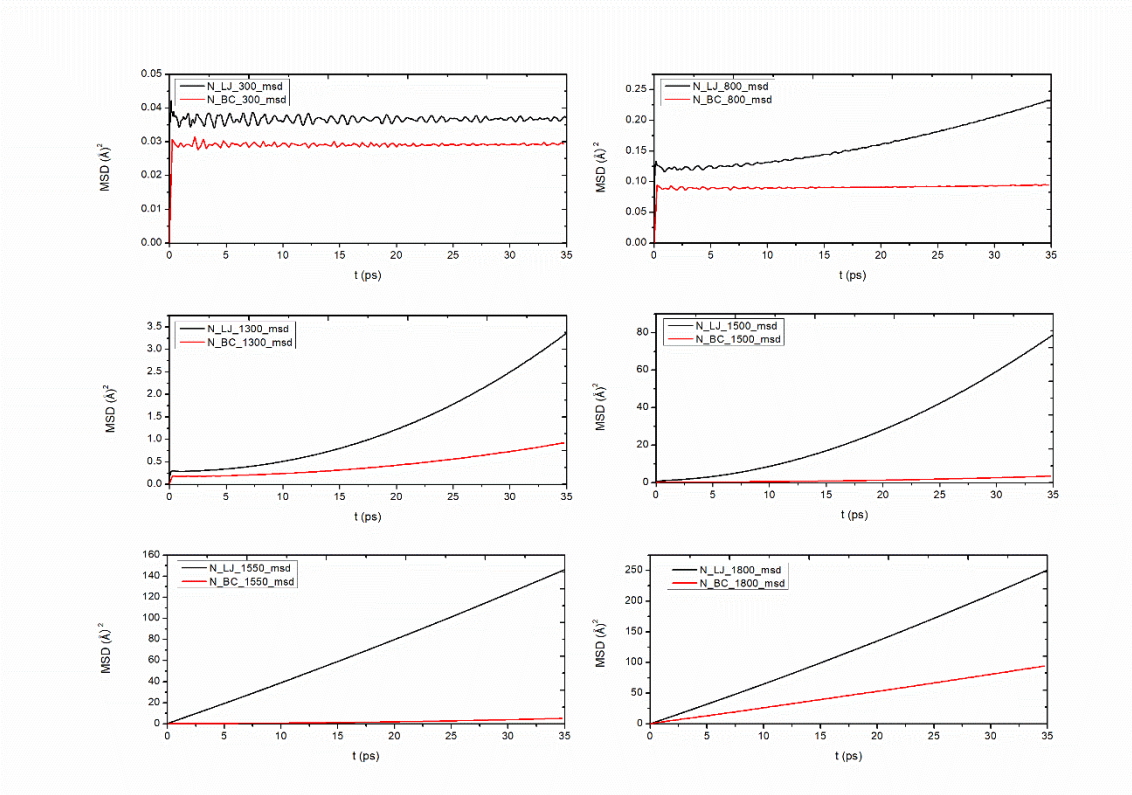
Şekil 5.40 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde (300-800-1500-1800) K sıcaklıklarda $Mg-Mg$ ve $N-N$ iyonlarının radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırması

Mg_3N_2 malzemesinin msd grafiklerinin karşılaştırması LJ ve BC potansiyel çalışmaları için aşağıda grafikler ile verilmiştir.



Şekil 5.41 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarda Mg iyonlarının ortalama kare yer değiştirme grafiklerinin karşılaştırması

Şekil 5.41-42'de sıcaklık etkisi ile LJ potansiyel modelinde atomik titreşimlerden kaynaklı anyon ve katyonların her ikisinde birden iyonik hareketlilik değişik sıcaklık sınırlarında başlamaktadır. LJ modelinde 800 K'de görülen iyonik hareketler BC modelinde görülmez. LJ modelinde msd eğrisi 1550 K'de her iki iyon için lineer hale gelirken BC modelinde iyonik hareket başlamış olduğu halde henüz msd eğrisi lineer hale gelmemiştir. Her iki model için de katyon hareketliliği düşük sıcaklıklarda anyon hareketliliğine göre ilk başlarda etkin iken sıcaklık artışı ile katı→sıvı faz dönüşümü öncesi yakın sıcaklıklar ve sonrasındaki sıcaklıklar için iyonik hacim etkisinden dolayı anyonların iyonik hareketliliği katyonlara göre daha baskın hale gelir.



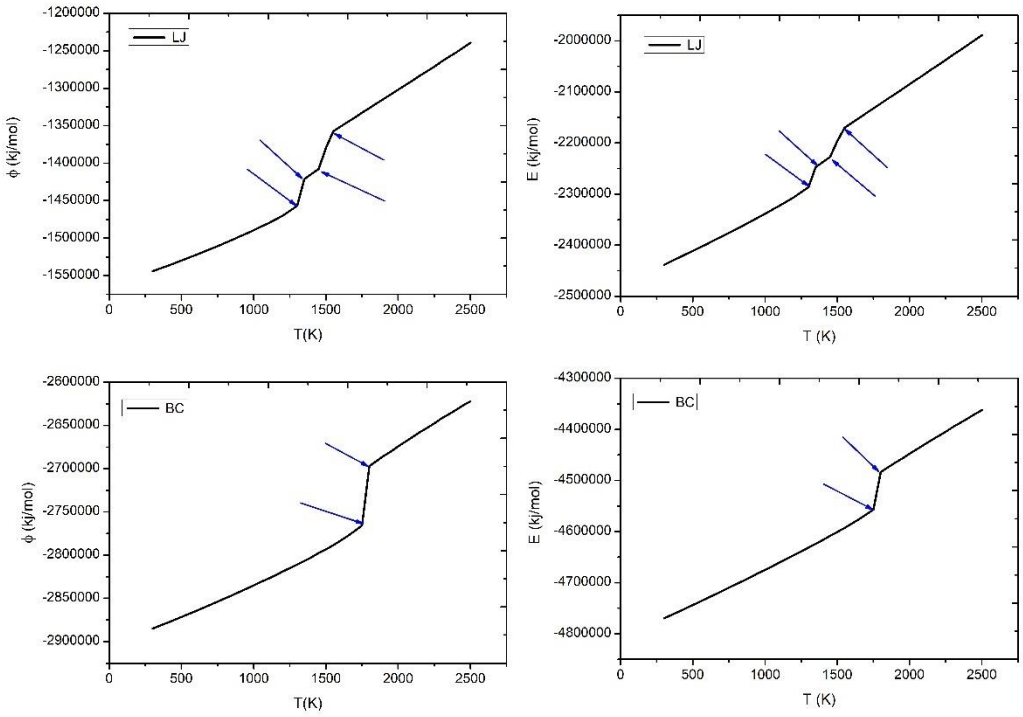
Şekil 5.42 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde (300-800-1300-1500-1550-1800) K sıcaklıklarda N iyonlarının ortalama kare yer değiştirme grafiklerinin karşılaştırması

yerdeğiştirme yaptığını yani Mg iyonunun N iyonuna göre daha hareketli olduğu sonucunu çıkartırız.

Şekil 5.43, sıcaklık artışına karşı ani sıçrama ve süreksizlik görülen bölgelerin faz geçişlerine işaret ettiği önceki bölümlerde bahsedilmişti. LJ model potansiyelinde hem Φ potansiyel enerji hem de E toplam enerji iki yerde süreksizlik göstermekte iken BC modelinde tek yerde enerji grafiklerinde süreksizlik görülür. İki yerde birden enerjideki ani sıçrama ve süreksizlik fiziksel olarak bu malzeme için bir anlam ifade etmez.

Şimdiye kadar Mg_3N_2 için seçilen iki aday potansiyelin simülasyon sonuçlarını irdeledik. Sıcaklığa karşı potansiyel etkileşimlerinden kaynaklı termodinamik değişkenlerde, iyonik hareketlilik özelliklerini açıklamakta LJ modeli fiziksel olmayan sonuçlar vermekle bu malzeme için uygun aday potansiyel değildir. Diğer yandan deneysel erime sıcaklığı 1700 K olan malzeme için LJ potansiyelinde

malzemenin erime sıcaklığı yaklaşık 1550 K, BC potansiyelinde 1750-1800 K olarak tahmin edilmiştir. BC potansiyeli etkileşimleri açıklamada LJ potansiyeline göre başarılıdır ve bu malzeme etkileşimlerini açıklamada uygun potansiyeldir. Diğer yandan, düşük sıcaklıklarda her iki potansiyel modelinde de sonuçların yapısal ve termodinamik olarak fiziksel olması açısından LJ potansiyelinin bu malzeme için ancak düşük sıcaklıklarda kullanılabileceği sonucu da doğar.



Şekil 5.43 Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel modellerinde toplam enerji ve potansiyel enerji grafiklerinin sıcaklığa bağlı karşılaştırması

5.7 Mg_3P_2 (Magnezyum Fosfit)'in Temel Özellikleri

Magnezyum fosfit (Mg_3P_2), moleküler ağırlığı 134.9456 g/mol olan aşağıdaki elementlerin reaksiyonu ile oluşan bir bileşiktir [72].

$$12\text{Mg} + 2P_4 \rightarrow 4Mg_3P_2 \qquad (5.47)$$

Mg_3P_2, yoğunluğu 2.06 g/cm^3 kübik yapıda sari bir bileşik olup böcekler için toksit yapı özelliği taşır. Su veya nemli hava ile temasında yanıcı gaz haline geçmektedir. Endüstriyel ilaçlama alanında yaygın olarak kullanılan malzemenin erime sıcaklığı literatürde 750 ℃'den büyük olarak belirtilmektedir. [82,83]

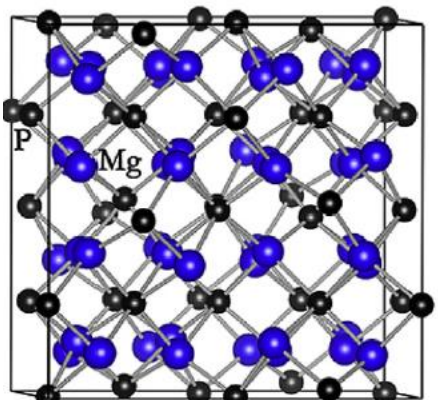
Magnezyum (Mg) elementi gümüş beyazlığında bir metal olup atom numarası 12, atom ağırlığı 24.312 amu ve periyodik tabloda 2A grubunda yer alır. Fosfor (P) elementi atom numarası 15, atom ağırlığı 30.97 amu ve periyodik tabloda 5A grubunda yer alır. Doğada fosfor elementinin 3 çeşit (siyah, kırmızı, beyaz) allotropu bulunur.

Mg_3P_2 kristali ile ilgili ilk deneysel çalışma röntgen ışınları analizi ile yapılmış örgü sabiti 12.01 Å, en yakın komşu atom mesafeler aynı cins atomlar için 4.02, 4.23, 4.44 Å, farklı cins atomlar için (2.54-2.58) Å [84], kuantum hesaplamalı simülasyonlar ile ise, $Mg-P$ atomları arası uzaklık (2.54-2.64) Å olarak [13]. Örgü sabiti 12.01 Å [79], 12.06 Å [78], 12.01 Å [12] olarak bulunmuştur.

A_3B_2 tip 2. grup alkalin elementlerinin 5. grup elementleri ile yaptığı bileşikler geniş band aralıklarından dolayı elektronik ve optoelektronik cihazların geliştirilmesi son yıllarda araştırma konuları arasındadır [15]. Yarı iletken olarak yaklaşık 2.55 eV band aralığına sahiptir [72]. Düşük sıcaklıklarda Mg_3P_2 bileşiği 1.73 eV band genişliği ile yarı iletken malzeme özelliği göstermiştir [14]. Ayrıca opto ve termo elektrik özelliklerinden dolayı sıvı metal pil teknolojilerinde kullanılmaya adaylardır.

Mg_3Pn_2 bileşiklerinin kristal yapıları iki şekilde karşımıza çıkar. Bunlar; Mn_2O_3 tip kübik yapılı veya La_2O_3 tip hegzagonal yapıda olanlardır. Kübik yapılı $Ia\bar{3}$ (206) uzay grubunda 48 Mg, 32 P atomu olmak üzere toplam 80 atomdan oluşan bileşiğin, ilkel hücresi 40 atomdan oluşur. İlkel hücrede 3 Mg, 2 P atomu olur ve bileşik $P(3m1)$ (164) uzay grubunda yer alır [14].

Mg_3P_2 bileşiği, $Ia\bar{3}$ simetri grubunda kübik antibiksbayt yapıdadır. N ve P elementlerinin elektronik yapıları benzer olduğundan kristal düzenleri Mg_3N_2'ye benzerdir [15]. $Ia\bar{3}$ yapıda Mg atomları 4 adet P atomu ile çevrilirken, P atomları da 6 adet Mg atomu ile bağlanır (Şekil 5.44) [13].



Şekil 5.44 Mg_3P_2 kübik antibiksbayt yapıda örgü düzeni [13]

Mg_3P_2 kristalinin atomlarının birim hücremizde yerleşim koordinatları literatürden [75] alınarak simülasyon programına girilmiştir. Girdi dosyasındaki atomik kesirli koordinatlar Ek-A'da verilmiştir.

Atomik koordinatların kontrolü yine Wyckoff [76] notasyonundan yararlanılarak kontrol edilmiştir. Mg_3P_2 molekülünde 2 tip P atomu bulunur. Simülasyonda P atomlarını ayırmadan çalışmalar yapılmıştır. $Ia\bar{3}$ uzay grubunda kübik antibiksbayt yapıda Wyckoff notasyonuna göre koordinatların gösterimi aşağıdaki şekilde yapılır [76].

P (1): (8b) ¼ ¼ ¼ ; ¼ ¾ ¾ ; ¾ ¼ ¾ ; ¾ ¾ ¾ ; BC

P (2): (24d) ± (u 0 ¼ ; ¼ u 0 ; 0 ¼ u ; $\bar{u}$ ½ ¼ ; ¼ $\bar{u}$ ½ ; ½ ¼ ; $\bar{u}$) ; BC

Mg: (48d) ± (xyz ; x $\bar{y}$, ½ -z ; ½ -x, y, $\bar{z}$; $\bar{x}$, ½ -y, z; zxy; ½ -z, x, $\bar{y}$; $\bar{z}$, ½ -x, y; z, $\bar{x}$, ½ -y ; yzx ; $\bar{y}$, ½ -z, x ; y, $\bar{z}$, ½ -x ; ½ -y, z, $\bar{x}$) ; BC

x, y, z parametreleri Tablo 5.13'de aşağıda gösterilmiştir [76].

Tablo 5.13 Mg_3P_2 kristali Wyckoff için kullanılacak parametreler

İyon	**x**	**y**	**z**	**u**
Mg	0,389	0.1520	0.3823	(-) 0.03049
P_1	0.25	0.25	0.25	
P_2	0.9625	0	0.25	

Atomik kesirli koordinatlarımızın Wyckoff notasyonu ile uyuştuğu görülmüştür. Kübik yapıda simülasyon kutumuzun boyutunun 4x4x4 boyutlarında olması yeterli görülmüştür. 4x4x4 süper hücrelerden oluşan sistemde katyonların sayısı 3072 adet Mg, anyonların sayısı 2048 adet P olmak üzere toplam 5120 atomdan oluşur.

5.7.1 Mg_3P_2 için Simülasyon Çalışmaları

Model potansiyel olarak (5.34) Buckingham potansiyeli seçilmiştir. GULP ile 0 K'de, potansiyel ifadesindeki A, ρ, ve C parametreleri, a örgü parametresi, B bulk modülü, G kesme modülü, E Young modülü, elastik sabitler C_{11}, C_{12}, C_{14}, kısmi elektriksel yükleri, Mg_3P_2 için literatürdeki deneysel ve kuantum hesaplamalı verileri verecek şekilde uygun olarak ayarlandı. Tablo 5.14'de BC potansiyel parametreleri (MOLDY'de) verilmiştir. Tablo 5.15, GULP'tan elde edilen mekanik özellikler verilmiştir.

Tablo 5.14 Mg_3N_2 BC potansiyelinde MOLDY için potansiyel parametreleri

İyon-İyon	A (eV Å^6)	B (eV)	C (eV Å^6)	
$Mg-Mg$	$3x10^{-6}$	$1.62x10^4$	9.52	MOLDY
$Mg-P$	36.4	$2.6x10^4$	4.6	
$P-P$	572.87	521.75	1.73	

MOLDY programında kullanılan girdi ve kontrol dosyaları EK-A'da verilmiştir.

Simülasyon kutusu, örgü sabiti $a = 12.01$ Å olacak şekilde, birim hücrede 48 Mg ve 32 P atomu olmak üzere toplam 80 atomlu 4x4x4 boyutlarında bir nano-kristal olarak hazırlanmıştır. (Kesirli koordinatlar için bknz. EK-A). Elektriksel yükler Mg iyonu için 1.103 e^-, P iyonu için (-)1.654 e^- dir. Simülasyonda kesme frekansı (cutoff) 20 A^0 seçilmiştir.

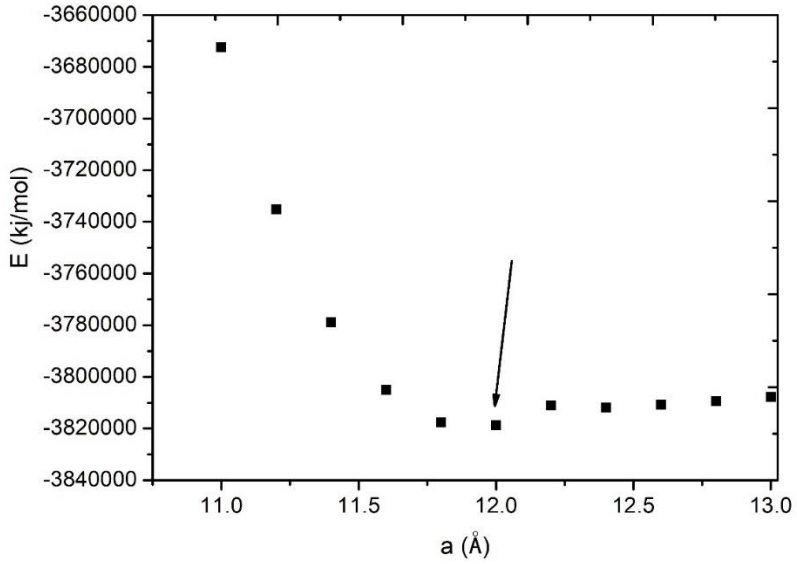
NPT simülasyon koşulları; simülasyon adım sayısı n 100000, adım aralığının Δt =0.001 ps, toplam simülasyon süresi 100 ps, ilk 30 ps sistemin dengeye gelmesi için geçen süre, sonraki 70 ps ise fiziksel özelliklerin hesaplanabilmesi ve istatistiksel ortalamaların alınması için bırakılmıştır. Sabit sıcaklık için Nose – Hoover ısı banyosu termostat ve sabit basınç izobarik ortamın sağlanabilmesi için Parrinello – Rahman yöntemi seçilmiştir.

Tablo 5.15 Mg_3P_2 için GULP'tan elde edilen mekanik özellikler

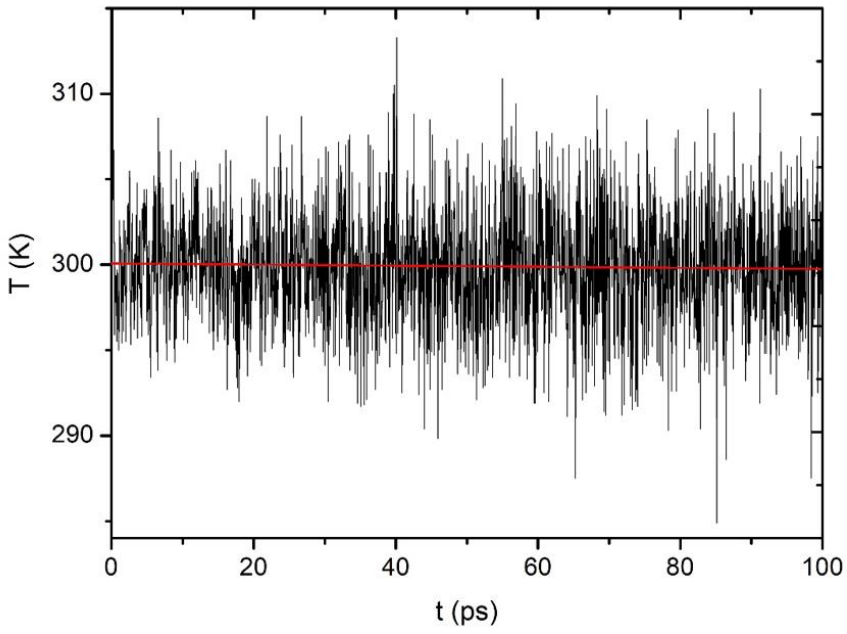
Özellik	Mekanik Özellik
Örgü Sabiti	11.919
B (GPa)	59.873
G (GPa)	33.225
Y (GPa)	72.695
C_{11} (GPa)	97.219
C_{12} (GPa)	41.1993
C_{44} (GPa)	36.7016
Sıkıştırılabilme (1/GPa)	0.0167
Poisson Oranı	0.298

5.7.2 Mg_3P_2 için Statik Yapı ve Difüzyon

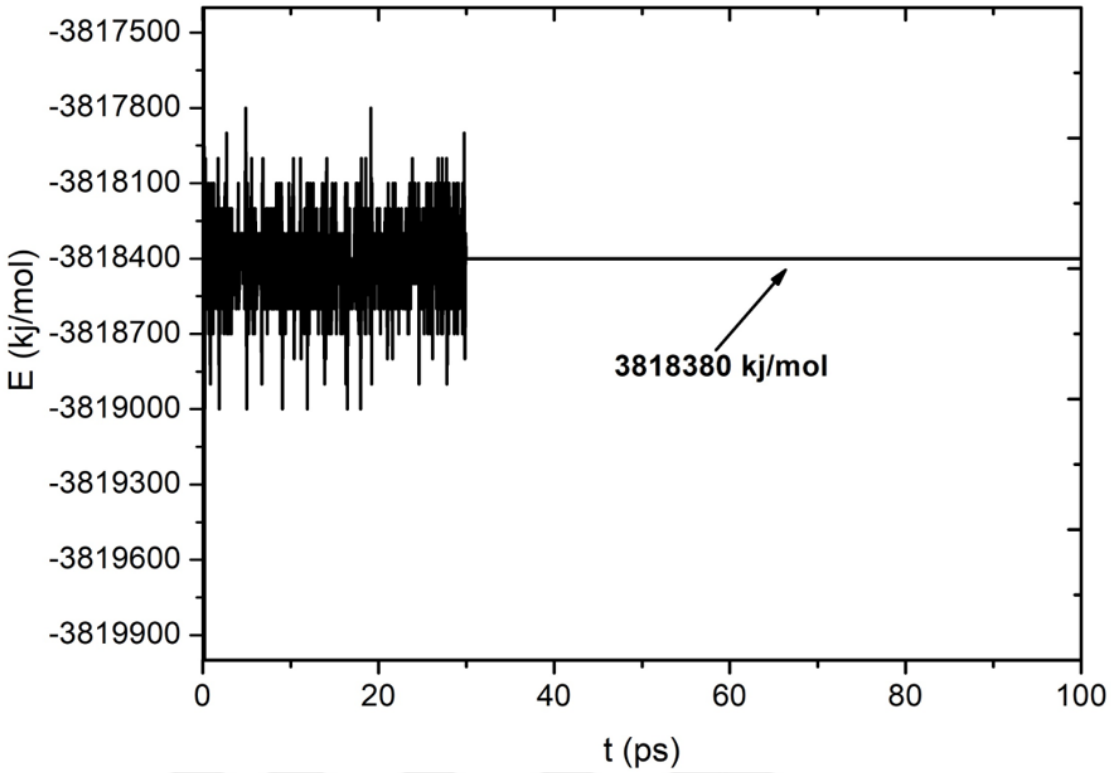
Model potansiyelimizin 300 K'de NVE simülasyonunda enerji minimizasyon kriteri $\left(\frac{dE}{d\rho}\right)_T = 0$ ile potansiyelin minimum olduğu yani systemin dengede olduğu örgü parametresini kontrol etmek için, örgü parametresi Şekil 5.45'de 11 Å'dan 13 Å'a kadar 0.2 Å aralıklar ile değiştirilerek birim örgü başına iç enerji değişimi incelendiğinde, minimizasyon kriterini sağlayan örgü parametresi 12 Å, literatürdeki 12.01-12.06 [12-13-14-84] değerleri ile uyumlu çıkmıştır. Ortalama toplam enerji -3818380 kj/mol ve ortalama sıcaklık (Şekil 5.46) 300.072 $\pm$ 0.03 K değeri ile sabittir.



Şekil 5.45 NVE ortamında Mg_3P_2 için enerji minimizasyonu

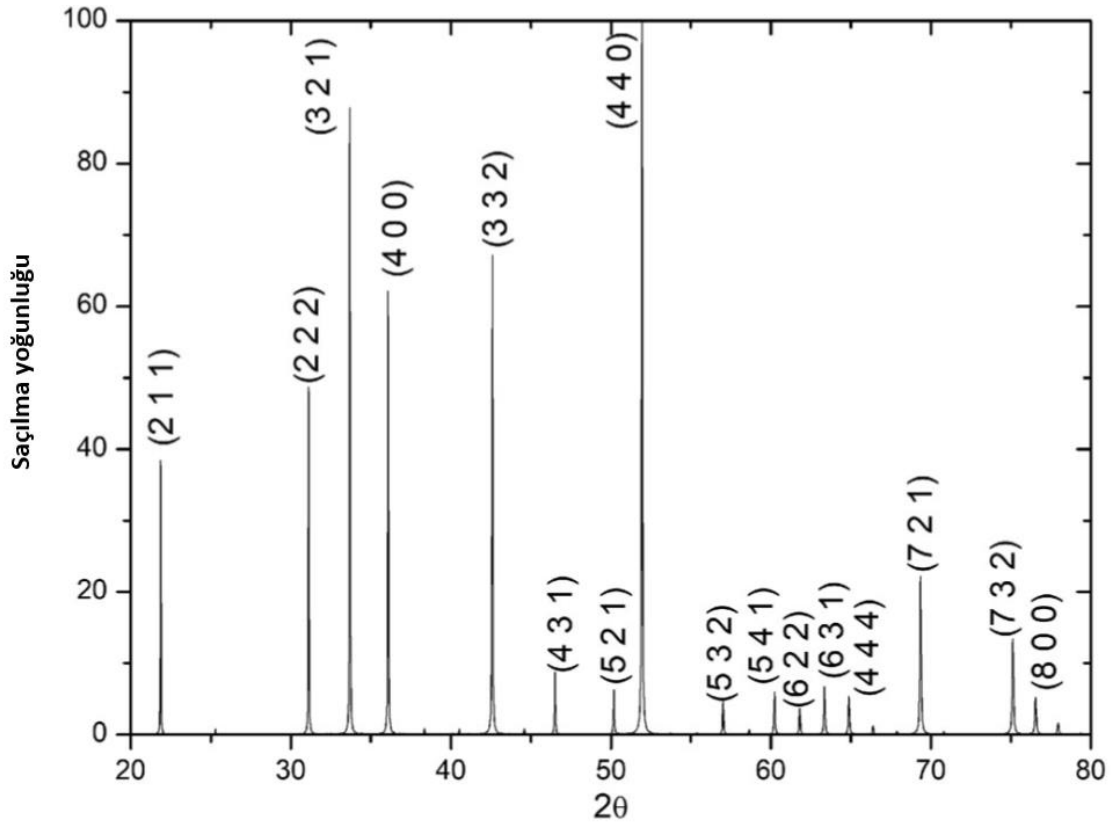


Şekil 5.46 Mg_3P_2 için NVE simülasyon adımlarında sıcaklık dalgalanması



Şekil 5.47 Mg_3P_2 için NVE simülasyon adımlarında toplam enerjinin değişimi

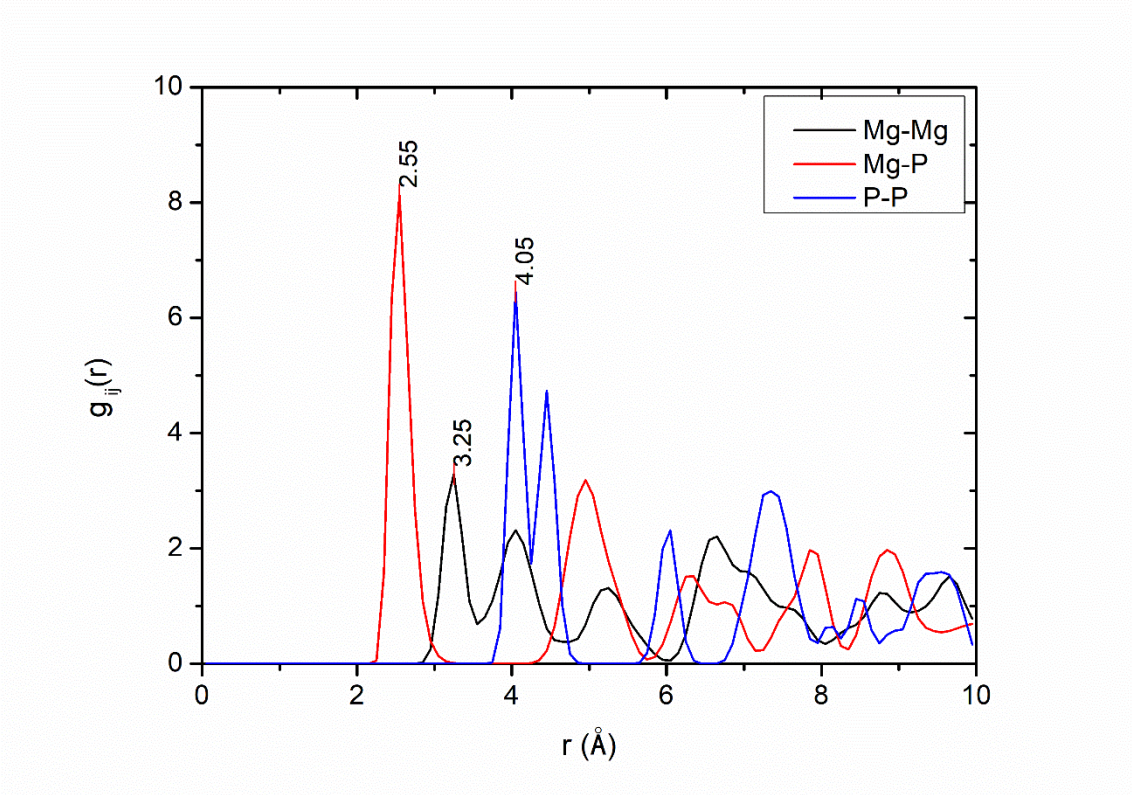
Potansiyel modelimiz (BC), NVE ortamında enerji minimizasyon, sıcaklığın sabit tutulması ve toplam enerjinin korunması (Şekil 5.47) gibi fiziksel özellikleri sağlamıştır. Mg_3P_2'nin yapı kontrolü için "VESTA" program ile NPT ortamında X ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Örgü düzlemleri Bragg kanunu ile belirlenmiş ve pik noktaları Miller indisleri ile Şekil 5.48'de gösterilmiştir. Simülasyon ile bulunan XRD pikleri literatürdeki kübik antibiksbayt deneysel çalışmalar ile uyum içindedir.



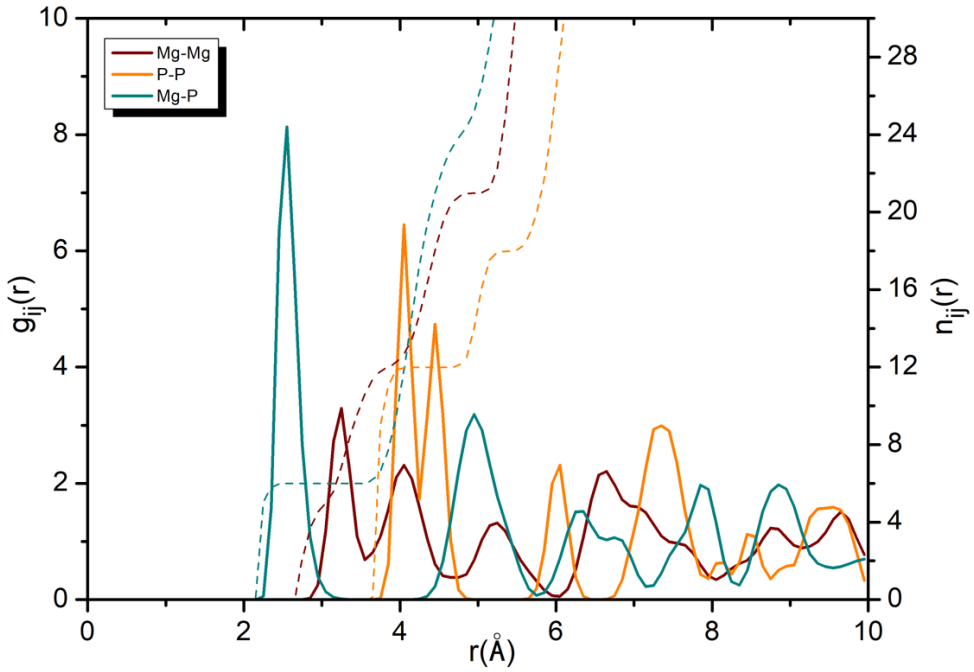
Şekil 5.48 Mg_3P_2 için XRD analizi

Ortalama en yakın komşu atom mesafeleri, (Şekil 5.49)'da, n_{ij} birinci koordinasyon sayıları (Şekil 5.50)'de, $n_{MgP} = 4$, $n_{MgMg} = 6$, $n_{PP} = 6$'dır. En yakın komşu atom mesafeleri $r_{MgP}^{maks.} = 2.55$ Å, $r_{MgMg}^{maks.} = 3.25$ Å, $r_{PP}^{maks.} = 4.05$ Å olarak hesaplanmıştır. Literatürde kuantum hesaplamalı (first principle) en yakın komşu atom mesafeleri aynı cins iyonlar için $r_{ii} = 4.02 - 4.23 - 4.44$ Å [84], faklı cins atomlar için $r_{ij} = 2.54 - 2.58 - 2.64$ Å [78], olarak simülasyon sonuçları ile uyumlu olduğu görülür.

Şekil 5.51'de 300 K için, rdf eğrisinde, tepe noktalarının sivri ve düzenli şekilde uzun mesafelerde de devam ettiği, yani örgünün düzenli istiflenmiş şekilde katı hali işaret ettiği görülür.



Şekil 5.49 Mg_3P_2 300 K için radyal dağılım fonksiyonu ve en yakın komşu atom mesafeleri

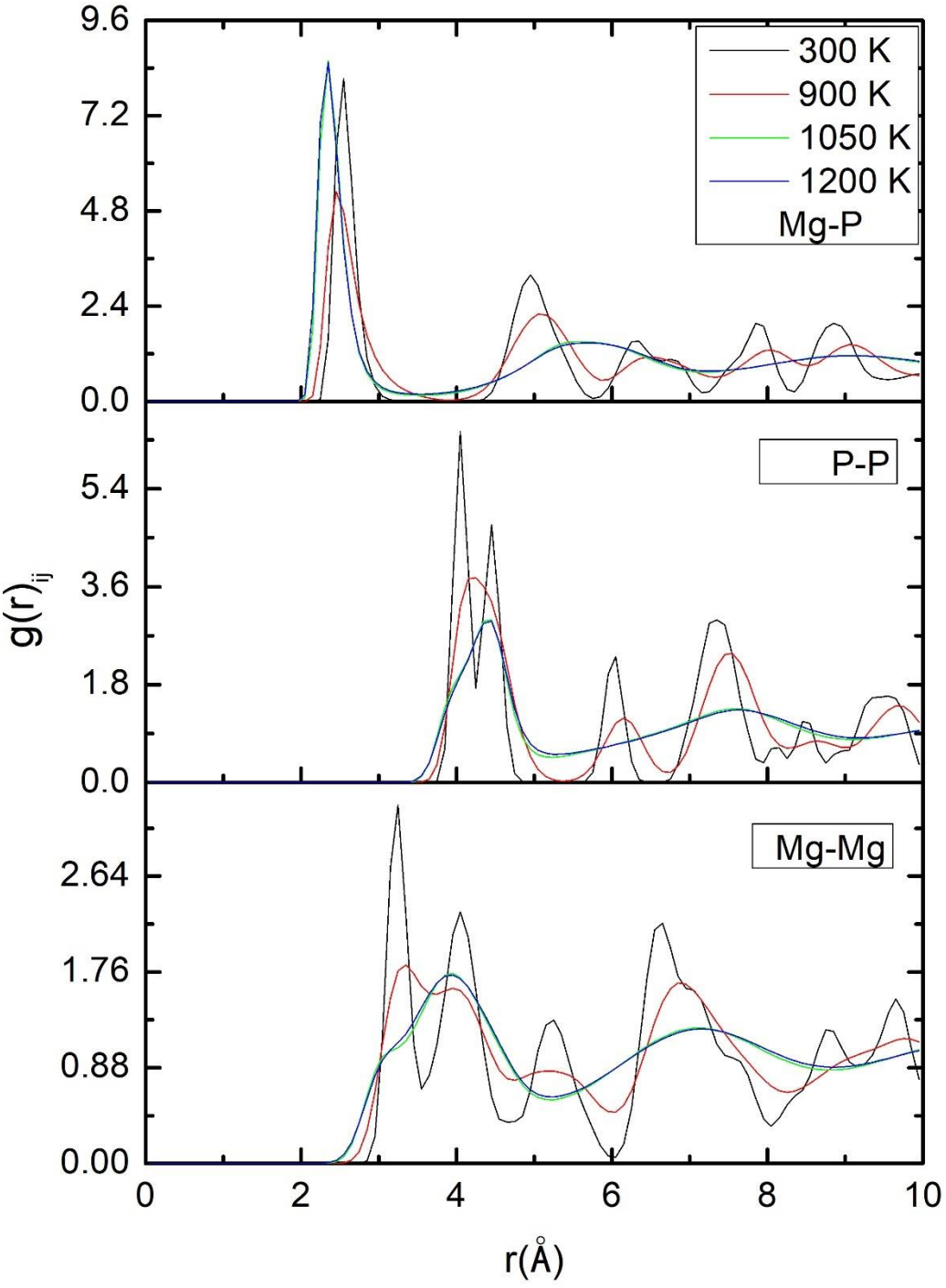


Şekil 5.50 Mg_3P_2 300 K için koordinasyon sayıları ve $g_{ij}(r)$ eğrileri

NVE simülasyonundan sonra sistem NPT ortamında 300 K'den başlayarak 50 K aralıklar ile 1800 K'e kadar ısıtılmıştır. Simülasyon şartları Tablo 5.16'da verilmiştir.

Tablo 5.16 Mg_3P_2 için simülasyon şartları

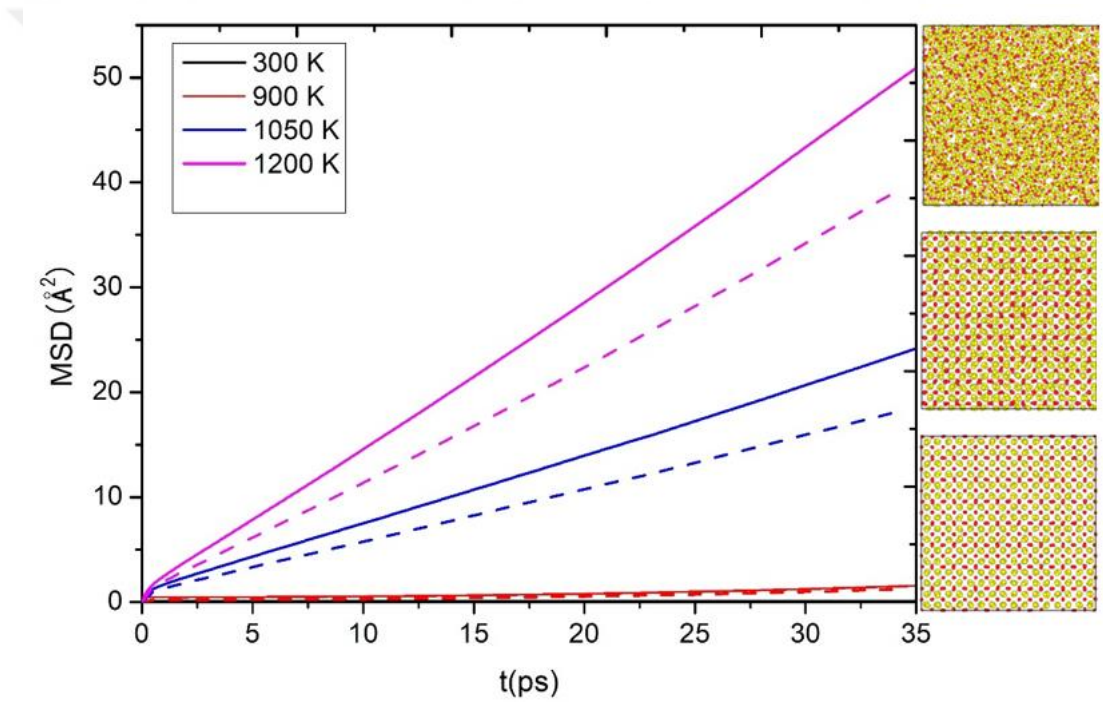
Simülasyon Programı	MOLDY
Ayar Programı	GULP
Simülasyon Kutusu	4x4x4
İyonlar	Mg=3072 adet, P=2048 adet
İyon Yükleri (e^-)	Mg=1.102735 P=-1.6541025
Simülasyon Süresi (ps)	100
İstatistik Ortam	NPT



Şekil 5.51 Çeşitli sıcaklıklarda (300-900-1050-1200) K için Mg ve P iyonlarının radyal dağılım fonksiyonu

Şekil 5.51, 300 K'deki düzenli örgünün sıcaklık artışı ile uzun mesafelerde bozulduğu şöyle ki; 900 K'de $Mg-P$ ve $P-P$ iyonları için ikinci koordinasyon kabuklarının tamamen yok olduğu görülürken $Mg-Mg$ iyonlarında ikinci koordinasyon kabuğu tamamen kaybolmamıştır. Bu durum P iyonlarının potansiyel etkileşim parametlerinden kaynaklı olabilir. 900 K'de başlayan alt örgüdeki bozulmalar 1050 K'de tüm iyon çiftleri için belirgin hale gelerek birinci koordinasyon kabuğu dışındaki diğer kabuklar kaybolmuştur. Bu durum 1050 K için malzemenin sıvı gibi davranış sergilediğini işaret eder.

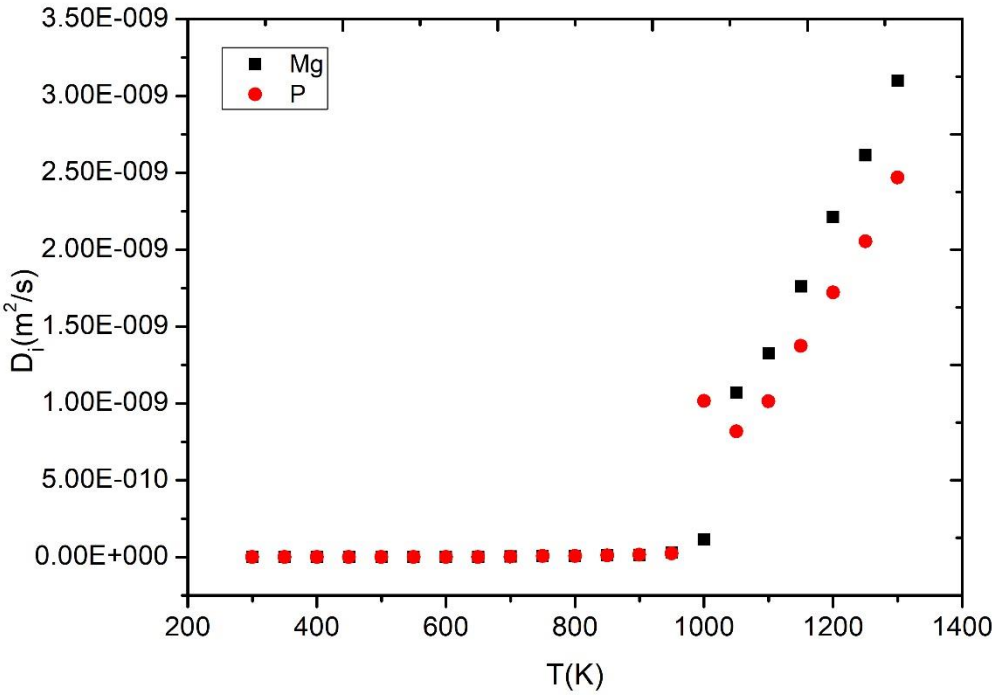
Sıcaklık etkisi ile yapı değişimini incelemek üzere Şekil 5.52'de ortalama kare yerdeğiştirme mesafesi grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.52 Çeşitli sıcaklıklarda (300-900-1050-1200) K ortalama kare yerdeğiştirme mesafeleri ve anlık atomik görüntüler (Mg düz, P kesikli çizgi)

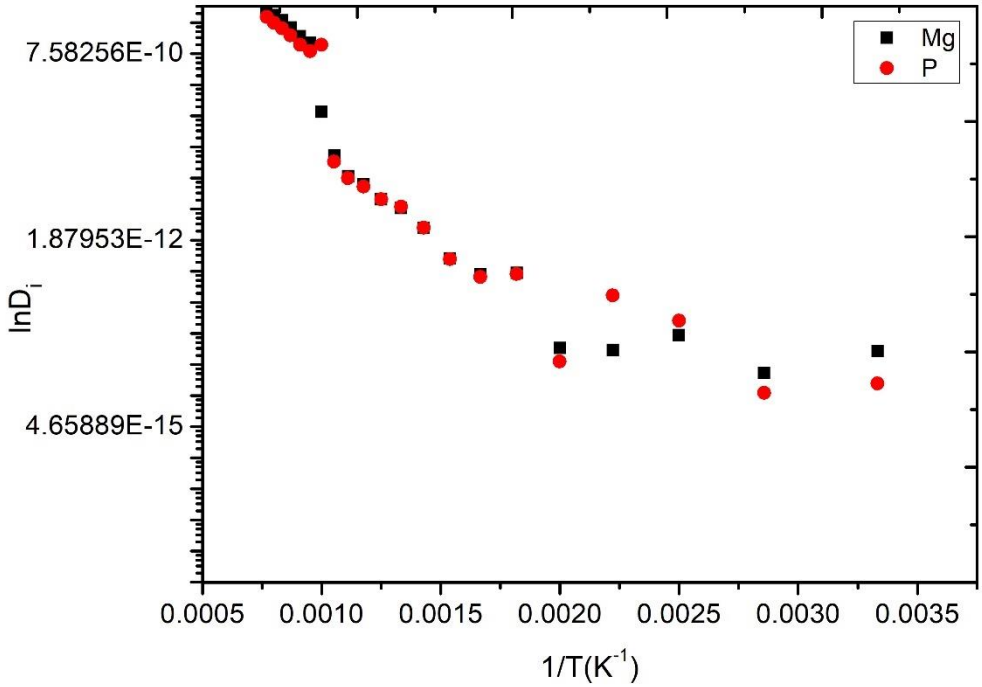
Yaklaşık 500 K'e kadar kadar asimptotik eğimin yaklaşık olarak sıfır olmasından her iki iyon türü için de alt örgü düzeninin katı formda olmasını yani anyon (P) ve katyon (Mg) iyon hareketliliğinin henüz başlamadığı Şekil 5.52'de görülür. Erime noktası (T_m)'nın biraz altında 1050 K ve üzerinde anyon ve katyon hareketliliğinin başlayarak, msd'nin lineer olarak değişmeye başlar. Bununla beraber T_m'nin üstündeki sıcaklıklarda ($T_m > 1050$) anyon ve katyonların difüzif

hareketliliği başlamıştır. Msd eğrisindeki bu lineer artış her iki iyon türünün sıvı gibi davranışının belirtisidir. Lineer değişimin başladığı bu sıcaklık değeri malzemenin faz değiştirdiği 1050 K'dir.



Şekil 5.53 Mg_3P_2 için sıcaklığa bağlı öz difüzyon katsayıları

Şekil 5.53'de difüzyon katsayıları yaklaşık 500 K'e kadar sıfırdır. Daha sonra termal çalkantılar ile 850 K'de küçük difüzif değerler yaklaşık $10^{-7}cm^2s^{-1}$ değerine ulaşır. Erime noktası üzerinde ani bir sıçrayış ile bu değer 1050 K'de yaklaşık $10^{-5}cm^2s^{-1}$'e ulaşır. Bu ani artışın sebebi sıvı fazda iyonların difüzyonudur. Şekil 5.54'de, öz difüzyon katsayılarından yararlanılarak elde edilen Arrhenius grafiği verilmiştir.



Şekil 5.54 Mg_3P_2 için Arrhenius grafiği

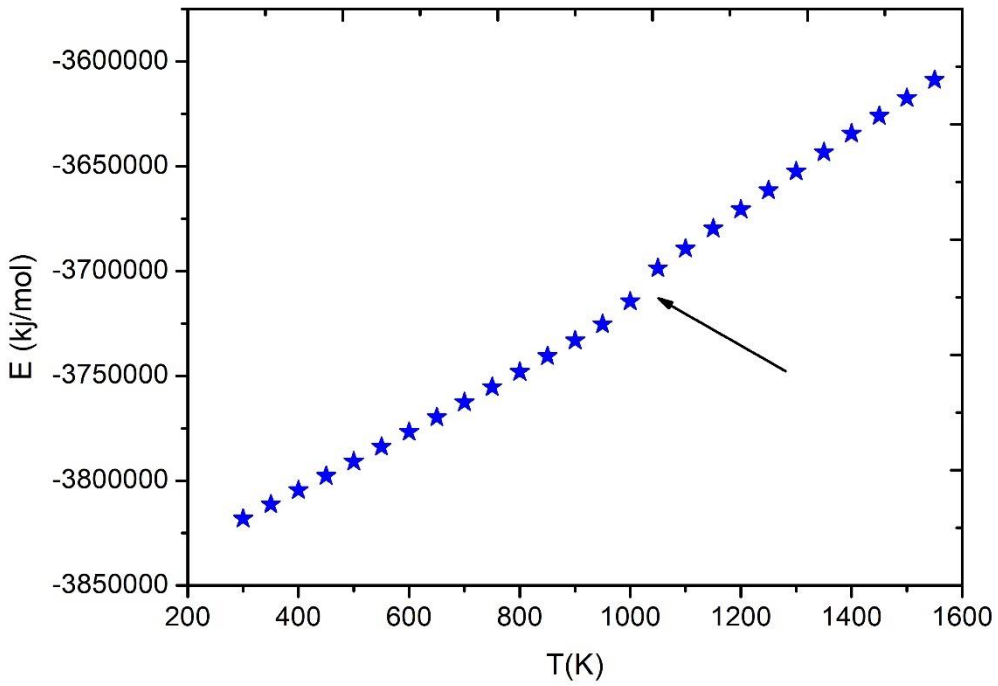
İyon transfer sayıları (5.35) ifadesi ile verilmişti. Mg ve P iyonlarının sıvı fazdaki transfer sayıları (5.48) ifadesinde verilmiştir.

$$t_{Mg} = \frac{D_{Mg}}{(D_{Mg} + D_P)} = 0.562$$
$$t_P = \frac{D_P}{(D_P + D_{Mg})} = 0.438 \tag{5.48}$$

Şekil 5.54'de Arrhenius grafiğinden sırasıyla katı ve sıvı fazlar için iki adet lineer rejim sırasıyla, 500-850 K ve 1050-1200 K için Arrhenius grafiğinin eğiminden hesaplanan E_{a_i} aktivasyon enerjileri, katı faz için $E_{a_{Mg}} = 0.137\ eV$, $E_{a_P} = 0.141\ eV$, sıvı faz için $E_{a_{Mg}} = 0.511\ eV$, $E_{a_P} = 0.53\ eV$'dur.

5.7.3 Mg_3P_2 için Termal Analizler

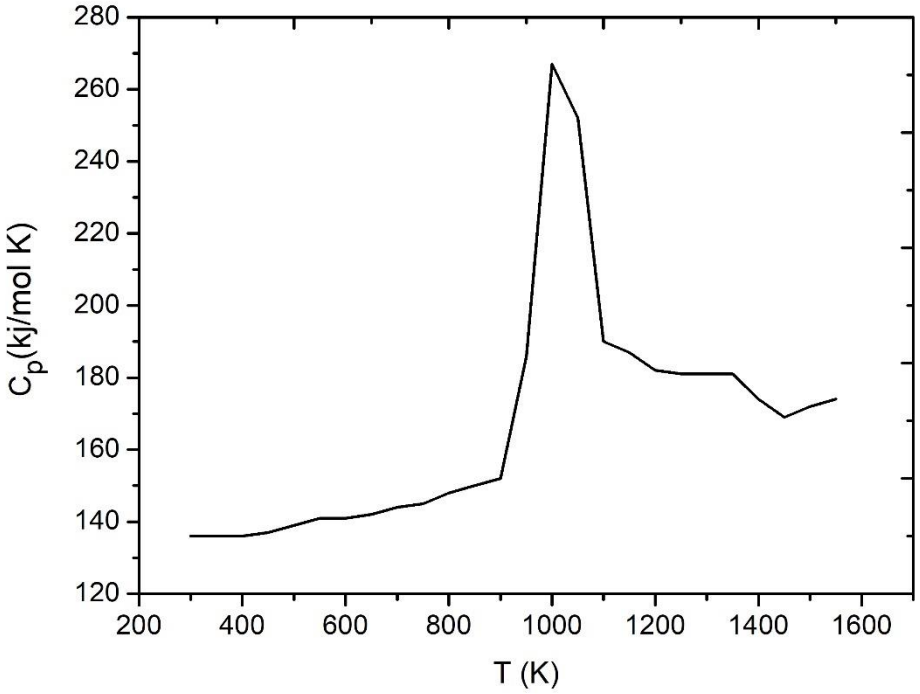
Bu kısımda önceki kısımlarda olduğu gibi sıcaklık değişimine karşın malzemenin faz değişimini incelemek için yapısal, enerji ve termodinamik değişkenlerin grafikleri yorumlanacaktır. Mg_3P_2 için toplam enerji E'nin sıcaklığı bağlı değişim grafiği Şekil 5.55'de verilmiştir.



Şekil 5.55 Mg_3P_2 toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 5.55'de toplam enerjide (1050 – 1100) K arasında, bir süreksizlik vardır. Enerjideki bu süreksiz bölge, faz değişimini işaret eder.

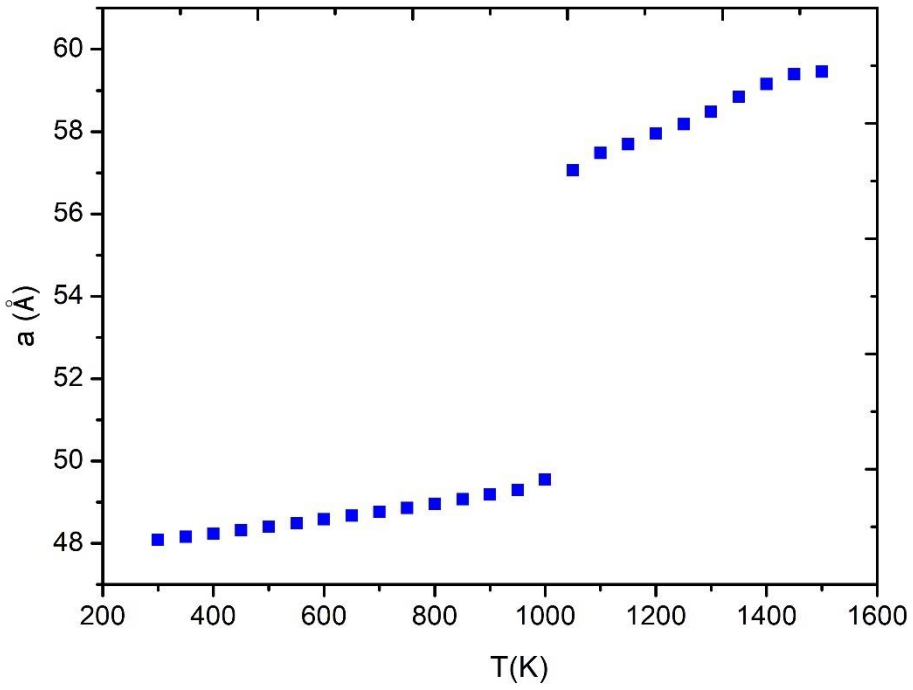
Faz değişiminin incelenebileceği analiz çalışmalarından bir diğeri de sabit basınçta ısı kapasitesine bakmak olduğunu önceki kısımlarda anlatılmıştı. Şekil 5.56'da Mg_3P_2 kristalinin sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 5.56 Mg_3P_2'nin sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiği

Şekil 5.56 incelendiği zaman, grafiğin 1000 K'de maksimum değere ulaştığı 1000 K sıcaklığından sonra hızlı şekilde düşerek sabit bir değere (Dulong-Petit sabitine) gittiği görülür. Grafik bu hali ile 900 ve 1100 K sıcaklık değerlerinde faz değişimi olduğunu belirtir.

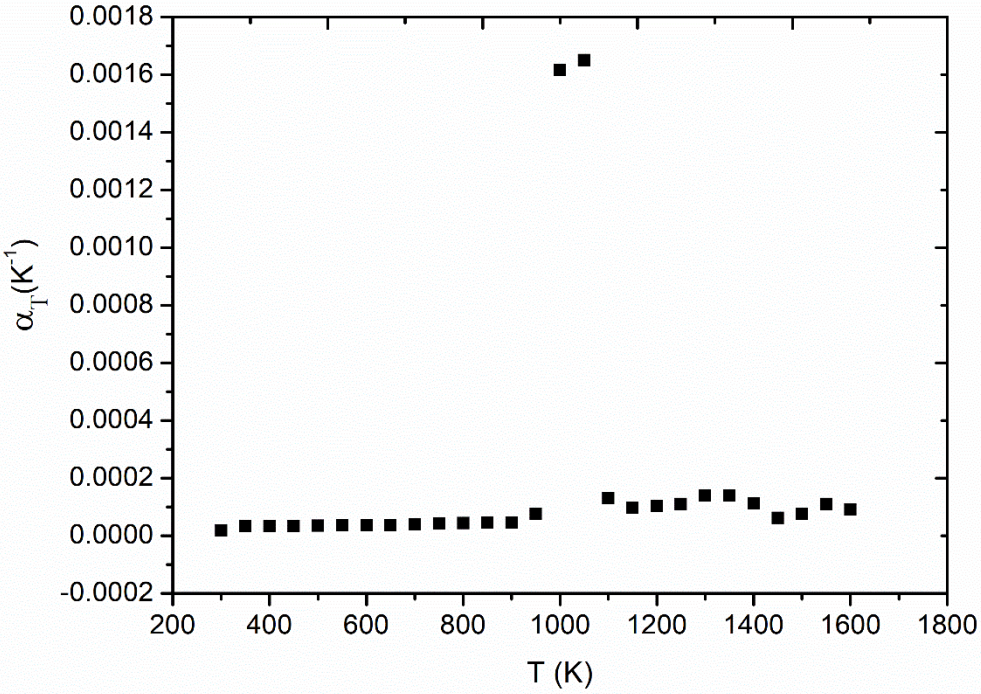
Örgü sabitinin sıcaklığa bağlı değişimine bakılacak olursa;



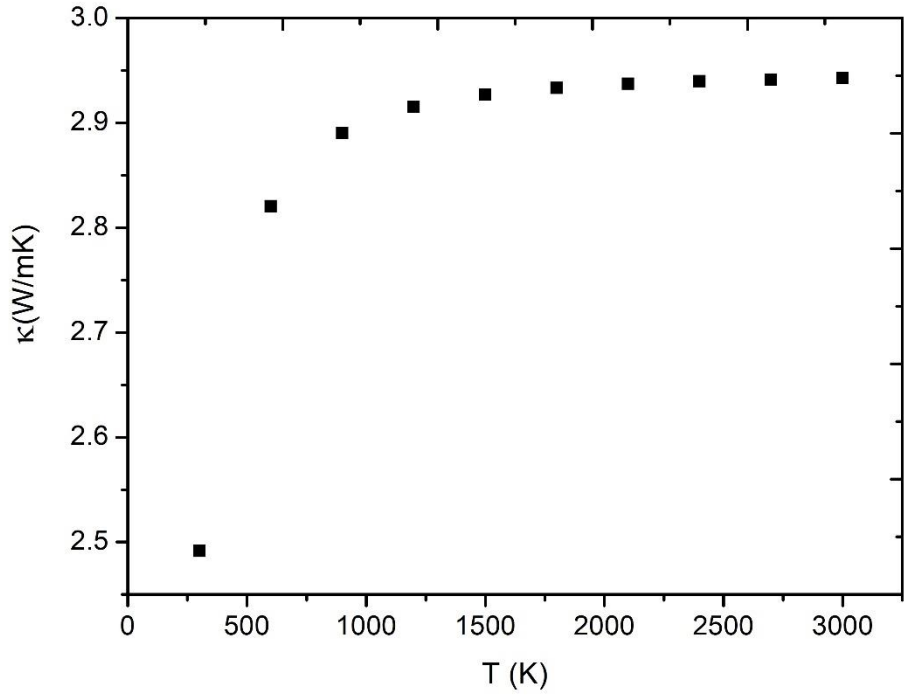
Şekil 5.57 Mg_3P_2 için sıcaklığa bağlı örgü sabitinin değişimi

Şekil 5.57, (1000 – 1100) K sıcaklık diliminde lineer artış gösteren örgü sabitinde ani olarak bir yükselme vardır. Sonraki sıcaklıklarda ise artış neredeyse lineer olarak devam etmektedir. 1000-1100 K sıcaklık dilimlerinde görülen bu süreksizlik bu aralıkta faz değişimi olduğunun habercisidir.

Mg_3P_2 için sıcaklık artışına bağlı olarak lineer termal genleşme katsayısının değişimi Şekil 5.58'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde malzemenin yine (1000 – 1050) K ani bir sıçrama yaptığı görülür. Bu sebeple bu bölgede katı →sıvı faz değişimini olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 5.58 Mg_3P_2 için sıcaklığa bağlı termal genleşme katsayısı



Şekil 5.59 Mg_3P_2 için ısıl iletkenlik katsayısının sıcaklık ile değişimi

Isıl iletkenlik katsayısı Şekil 5.59, yine sadece öngörü olması açısından GULP ile hesaplanmış ve malzemenin 300 K den 3000 K'e kadar ısıl iletkenlik katsayılarına bakılmıştır. Literatürde bu malzeme için deneysel ısıl iletkenlik çalışmasına rastlanılmamıştır. Isıl iletkenlik eğrisinin davranışı genel olarak literatürdeki ısıl iletkenlik eğrileri ile uyuşmaktadır. Malzeme erime noktasına kadar hızlı bir artış gösterirken erime noktasından sonra daha eğrinin eksponansiyel artışı durmakta asimptotik eğimi sıfır olan bir eğri haline dönüşmektedir.

NPT simülasyon çalışmasında seçilen model potansiyel ile Mg_3P_2 kristalinin sıcaklığa bağlı rdf, msd, enerji, ısı kapasitesi, örgü parametresi, lineer termal genleşme katsayısı grafiklerinden görüleceği üzere malzemenin erime sıcaklığı yaklaşık 1050 K olarak tahmin edilmiştir. Deneysel erime sıcaklığı bu malzeme için yaklaşık olarak 700 ℃ olarak belirtilmesine rağmen literatürde net bir bilgiye rastlanılmamıştır.

Model potansiyelimiz Buckingham için ayarlı etkileşim parametreleri, bu malzemenin sıcaklık artarken, yapısal, termodinamik ve iyon transferler özellikleri bakımından katı⟶sıvı faz dönüşümlerini açıklamada yeterli olmuştur.

6
SONUÇ VE ÖNERİLER

Magnezyum piniktitler Mg_3X_2 $(X = N, P, As, Sb, Bi)$ grubundan olan magnezyum nitrür (Mg_3N_2) ve magnezyum fosfit (Mg_3P_2), dikkat çeken çeşitli fizikokimyasal özellikleri olan II-V grubu yarı iletkenlerdir. Bu nedenle özellikle Mg_3N_2 olmak üzere teknolojik ve endüstriyel uygulamalara sahiptir veya umut veren aday malzemelerdir. Mg_3N_2 genellikle metal ve metal olmayan nitrürleri hazırlamak ve süper sert kübik bor nitrürleri ve silikon nitrür seramiklerini sentezlemek için katalizör olarak kullanılır. Son on yılda Mg_3N_2 tozu, Mg_3N_2 ve H_2 arasında $Mg(NH_2)$ ve MgH_2 oluşturan tersinir reaksiyon nedeniyle hidrojen depolama malzemesi oluşturmak için artan bir ilgi görmüştür. Ayrıca optoelektronik ışık yayan yarı iletken malzeme ve çeliğin arıtma işleminde katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Bunun yanı sıra Mg_3P_2 ile ilgili literatürde çalışmaların oldukça sınırlı olduğunu burada belirtmekte fayda var. Endüstriyel ilaçlama alanında yaygın olarak kullanılan ve nemin etkisiyle yanıcı gaz haline gelen Mg_3P_2 kübik yapıda sarı bir bileşik olup böcekler için toksit yapı özelliği vardır. Magnezyum Fosfitin ortam basıncının artmasıyla yapısal faz geçişinde bulunduğu simülasyonla gösterilmiştir. Basınç 35 GPa'nın üzerinde olduğunda, Mg_3P_2 metalik bir faza dönüşür. Yakın zamana kadar, Mg_3P_2'nin yüksek basınç davranışını araştıran hiçbir deneysel veya teorik çalışma yoktur. Bu nedenle, 2017 yılında Mg_3P_2'nin yüksek basınçlı fazlarını inceleyen bir çalışmada, 100 GPa'ya kadar yapısal faz dönüşümlerini netleştirmek için yapılan kuantum hesaplamaları rapor edilmiştir. Bu çalışma Mulliken popülasyon analizi, P'den Mg atomlarına basınçla indüklenen yük transferlerinin Mg_3P_2'deki faz dönüşümlerinden sorumlu olabileceğini ortaya çıkarmıştır. Ayarlanabilir şekil ve boyutlarda mikro ve nano boyutlu malzemelerin mimari kontrolü, yeni nano aygıtların yapımında önemlidir. Ayrı magnezyum levhaların ve sodyum hipofosfitin ısıl işlemiyle hazırlanan Mg_3P_2'nin kontrol edilebilir mikroyapısal boyutu ve şekli hakkında çalışmalar yapılmıştır. Diğer Magnezyum

piniktitler gibi hem Mg_3N_2 hem de Mg_3P_2 termoelektrik ve optoelektronik özellikleri nedeniyle önemli bir uygulama alanına sahiptir.

Erimiş magnezyum antimonid (Mg_3Sb_2), ambipolar elektroliz hücresi olarak adlandırılan enerji depolama sisteminde elektrolit olarak da kullanılmıştır. Her ne kadar magnezyum piniktitler içerisinden sadece Mg_3Sb_2 sıvı metal pil teknolojisinin bir bileşeni olarak kullanılmış olsa da bu tezde çalışılan Mg_3N_2 ve Mg_3P_2'nin de sıvı metal yakıt pillerin elektrolit elemanlarından biri olmaya aday oldukları düşünülmektedir. Bu nedenle, katı ve sıvı fazlarda bu malzemelerin termofiziksel ve iyon taşıma özelliklerinin değerlendirilmesi son derece önemlidir. Bu tür bir çalışmayı yapabilmenin en yaygın yöntemlerinden olan Klasik Moleküler Dinamik Simülasyon tekniği bu tezde kullanılmıştır. Tabi ki öncelikle sistemi oluşturan atomik bileşenler arasındaki etkileşmelerin makul bir şekilde tanımlanabilmesi gerekir. Literatürde birçok çiftli etkileşme potansiyeli bulunmaktadır. Bunların içerisinden Buckingham formunda potansiyel fonksiyonu iyonik sistemler için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmıştır.

Öncelikle 0 K'de mekanik özellikler ve 300 K'de NVE topluluğunda simüle edilmiş XRD kırınım grafiği ile kristal yapının doğrulandığı kısmen katı iyon modeline dayalı atomlar arası Buckingham formuna sahip bir ikili potansiyel geliştirilmiştir. Daha sonra bu model potansiyeller kullanarak ve önceden oluşturulan enerji minimizasyonu yapılmış kararlı nanokristallerinin statik yapısı, iyonik transport, termal genleşme, gibi termofiziksel özellikleri Mg_3N_2 için 300 K-2500 K arasında ve Mg_3P_2 için ise 300 K-1800 K arasında 50 K artışla NPT simülasyonu yapılarak hesaplanmıştır. Deneysel örgü sabiti ve Bulk modülüne göre fit edilerek geliştirilen potansiyeller ile Mg_3N_2 ve Mg_3P_2 sistemlerinin mekanik özellikleri kabul edilebilir olarak hesaplanmış, deneysel XRD kırınım grafiği ve karşılık gelen (hkl) düzlemleri başarılı bir şekilde yeniden üretilmiş ve deneysel erime sıcaklıkları doğru olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar literatüre kazandırılan çiftli etkileşme model potansiyellerini bilimsel olarak doğrular.

Bu çalışmayla literatüre kazandırılan model potansiyeller kullanılarak hesaplanan termofiziksel büyüklüklerin sıcaklıkla değişimi hem katı hem de sıvı fazda magnezyum nitrür ve magnezyum fosfit sistemlerinin iyonik katıların ve iyonik

sıvıların karakteristik özelliklerini yansıttığı açık bir şekilde görülmüştür. Mg_3N_2 ve Mg_3P_2 sistemleri için sırasıyla 1800 K ve 1050 K sıcaklıklarından önce radyal dağılım fonksiyonlarında belirgin kristal pikleri ile temsil edilen dört-katlı bir koordinasyona sahip yerel katı yapı gözlemlenirken, bu sıcaklıklardan sonra üç-katlı koordinasyona sahip daha zayıf ve geniş bir ilk pik ile temsil edilen sadece kısa mesafeli düzenin olduğu iyonik bir sıvı yapıyı yansıtır. Bu birinci mertebeden yapısal değişimler yukarıdaki sıcaklıklarda her iki sistemin eridiğini ve sıvı faza geçtiğini işaret etmektedir.

Statik yapı özelliklerindeki bu davranış, dinamik özelliklerden biri olan ortalama kare yer değiştirmelerin (MSD) 1800 K (Mg_3N_2) ve 1050 K (Mg_3P_2) altındaki sıcaklıklarda sıfır asimptotik eğimden, daha yüksek sıcaklıklarda lineer artışa geçmesi de bu sistemlerin katı ve sıvı fazlardaki tipik davranışıdır. MSD'nin eğiminden elde edilen öz difüzyon katsayılarında bu sıcaklarda ani sıçrama gerçekleştikten sonra sıcaklık artıkça iyonik iletkenlik artarak devam etmektedir.

Hem lineer termal genleşme hem de özgül ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi beklenen fiziksel davranışları göstermesinin yanı sıra oluşan keskin tepe, statik ve dinamik özelliklerde de belirtileri gözlemlenen katı → sıvı faz geçişinin termodinamik olarak kanıtlarıdır. Bu yazıda sunulan potansiyel model ve termofiziksel özellikler hem literatürdeki teorik çalışma boşluğunu doldurur hem de magnezyum nitrür ve magnezyum fosfit üzerine gelecekte yapılacak olan teorik ve deneysel çalışmalar için faydalı olacaktır. Hidrojenin yüzey ve yüzey altı adsorpsiyonu, atomların ince film malzemelerinin arayüzünde, optoelektronik ve enerji depolama uygulamaları için sıvı metal elektrot-elektrolit arayüzünde difüzyonla iyon taşınmasını incelemek için bu tezde çalışılan malzemeler üzerine ileride yapılacak teorik çalışmaların ihtiyacına cevap verecektir. Magnezyum piniktitlerin termoelektrik malzeme olarak potansiyel teknolojik ve endüstriyel uygulamaları nedeniyle termal iletkenlik katsayısı bilgisine sahip olmak son derece önemlidir. Bu nedenle bu tezde bir ön çalışma olarak aslen amorf malzemelerin termal iletkenliğini hesaplamakta kullanılan bir teorik yöntemle termal iletkenlik katsayısının sıcaklıkla değişimi de hesaplanmıştır. İlk sonuçlar umut vericidir. Yakın gelecekte tüm magnezyum piniktitlerin termal iletkenlik

katsayılarının bu sistemler için uygun olan birkaç teorik yöntemle hesabını tamamlamayı planlıyoruz.

KAYNAKÇA

[1] C. M. Fang, R. A., R. Bruls, et al., "Ab initio band structure calculations of Mg_3N_2 and $MgSiN_2$", Journal of Physics, Condensed Matter, 11(25) 4833-4842 1999

[2] H. Lorenz, T.Peun et.al., "Kinetic and Thermodynamic Investigation of c-BN Formation in the System BN-Mg_3N_2" Applied Physics A: Materials Science and Processing, 65 pp. 487−495 1997

[3] Y. Kojima et.al., "Hydrogen storage of metal nitrides by a mechanochemical reaction". Journal of Power Sources, 159 pp. 81-87, 2006

[4] C. W. Niu et.al., "Electronic and magnetic properties of C-doped Mg_3N_2: a density functional theory study", Elsevier, 150, pp. 2223-2226, 2010

[5] M.Ullah, G. Murtaza, et al. "Structural, electronic, optical and thermoelectric properties of Mg_3N_2 (X=N, P, As, Sb, Bi) compounds", Materials Research Bulletin, 91:22-30, 2017

[6] G. Kitahara, K. Miwa,et al., "Reversible hydrogen-storage functions for mixtures of Li_3N and Mg_3N_2" Applied Physics A: Materials Science and Processing. 80(1), pp.1-3, 2005

[7] Chen P, Xiong Z, Luo J, et al. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. Nature ", 420 pp. 302-304, 2002

[8] J. Li et al., "Theoretical Investigation of the High - Pressure Structure, Phase transition, and Mechanical and Electronic Properties of Mg_3N_2" The Journal of Physical Chemistry C. 118(19):10238-10247, 2014

[9] M. K. Trivedi et al., "Evaluation of thermal and physical properties of magnesium nitride powder: impact of biofield energy treatment" HAL archives, 2017

[10] L. Xiong et al. "Density functional theory prediction of Mg_3N_2 as a high performance anode material for Li-ion batteries" Phys. Rev. Chem. 2019

[11] P. Wu "Epitaxial growth and optical properties of Mg_3N_2, Zn_3N_2 and alloys" Ph.D thesis, 2010

[12] P. John, et al., "Crystalline magnesium nitride from epitaxial growth to fundamental physical properties", HAL archives, 2020

[13] B. Liu et al. "Pressure induced phase transformations in Mg_3P_2 from first principles calculations" Elsevier, Journal of alloys and compounds, 2017

[14] Y. İmai et al., "Electronic structures of Mg_3Pn_2 (P_n=N, P, As, Sb, and Bi) and Ca_3N_2 calculated by a first principle pseudopotential method" J. Mater, SCI 41, pp. 2435-2441, 2006

[15] K. Yang et al. “Prediction of pressure induced phase transformations in Mg_3As_2” RSC advances, 2019

[16] K. A. Refson “Portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers. Comput Phys Commun. 2000;126 (3):310–329.

[17] F. Kayadibi, S. D, Ç. Taşseven , “Studying static, dynamic and transport properties of Mg3Bi2”. Acta Phys Pol A. 2015;128 (3):440–446.

[18] Ü. Akdere, S.D Günay, Ç. Taşseven, “Ordering and diffusion in liquid magnesium antimonide (Mg3Sb2) from hypernetted-chain theory and molecular dynamics simulation”. Ionics. 2019;25:2711–2717.

[19] S. D. Günay Thermophysical properties of magnesium arsenide with atomistic simulation methods. J Phys Chem Solids. 2021;148:109614.

[20] M. P. Allen, “Introduction to molecular dynamics simulation”, NIC series, pp. 1-28, 2004

[21] N. Metropolis, S. Ulam, “The Monte Carlo Method. J. Am. stat. Ass.”, 44, 335-41 , 1949

[22] Leach, Dr Andrew, “Molecular Modelling: Principles and Applications” (2 ed.). Harlow: Prentice Hall. *ISBN 9780582382107*, January 30, 2001

[23] W. Cai, J. Li, S. Yip, Molecular Dynamics, Nuclear Materials (R. Stoller, Editor), Chapter128, 12.05.2010

[24] L. Verlet, “Computer experiments on classical fluids, I. Termodynamical properties of Lennard-Jones molecules, Physical review, Volume 1 Number 1, 1967

[25] P. Hut ve diğerleri, “Building a better leapfrog”, the Astrophysical journal, 443:L93-L96, 1995

[26] D. Beeman, “Some multistep methotds for use in molecular dynamics calculations” Journal of computational physics 20, pp. 130-139, 1976

[27] https://web.mit.edu/16.070/www/lecture/big_o.pdf, 11.09.2021

[28] Curt Wittig, “Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)” Pages 29-47, 2003

[29] T. Halıcıoğlu, G. M. Pound, “Calculation of potential energy parameters from crystalline state properties”, Phys. stat. Sol. (a) 30, 619, 1975

[30] P. M. Morse, “Diatomic molecules according to the wave mechanics II. Vibrational levels”, Physical review, V. 34, 1929

[31] L. A. Girifalco, V. G. Weizer, “Application of the morse potential function to cubic metals”mics calculations” Physical review, V. 114, N. 3, 1959

[32] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, John Wiley & sons, 2017

[33] M. Matsui, Molecular dynamics study of $MgSiO_3$ perovskite, 1988

[34] J. Tersoff, "Modeling solid state chemistry: Interatomic potential for multicomponent systems", Physical review B, V. 39, N. 8, 1989

[35] Ewald, P. Ann. Phys. 1921, 369, 253.

[36] D. E. Handorf "The Baghdad battery-myth or reality" technical article, Plating and finishing, 2002

[37] A. A. Mills "The Baghdad battery" Bulletin of the scientific instrument society, N.68, 2001

[38] S. Joseph, "Intermediate Electromagnetic Theory". World Scientific. pp 50, ISBN 981-02-4471-1, 2001

[39] https://www.tamsat.org.tr/tr/piller-1-pillerin-tarihcesi, 10.04.2022

[40] J. Clerk "Maxwell Experiments on Electricity: Experimental determination of the law of electric force.", The Electrical Researches of the Honourable Henry Cavendish Cambridge University Press. pp. 104-113 , 1967

[41] https://www.etmd.org.tr/elektrigin-kisa-tarihi-elektrik-bilimi-doguyor, 11.05.2022

[42] http://www.gunessistemleri.com/fotovoltaiktarihce.php, 06.04.2022

[43] H.Kim et.al., "Liquid metal batteries: past, present and future" Chemical reviews, 113, pp. 2075-2099, 2013

[44] B. Öztürk, "Cep telefonu pillerinin asidik ortamda çözündürülerek metal miktarlarının tespiti ve hidroksitleri şeklinde çöktürülmesi", Doktora tezi, 2004

[45] B. D. Polat, Ö. Keleş, "Lityum iyon pil teknolojisi", Teknik yazı, Türk Mühendis Mimar Odaları birliği metalurji mühendisleri odası

[46] F. Keskin, "Yakıt pilli bataryalı hibrid bir elektrikli araçta enerji yönetiminin sağlanması", Y. Lisans tezi, 2014

[47] M. U. Karaoğlan, N. S. Kurulay, "PEM yakıt hücresi modeli", Mühendis ve makine dergisi, cilt 55, sayı 657, s. 51-58, 2014

[48] Y., Yıldırım,, "Yakıt Pilleri", ÇEV-346, Ders notları, 2011

[49] B. Agruss, H. R. Karas, "In Regenerative EMF Cells", Advances in Chemistry, Vol. 64; American Chemical Society: Washington, DC, pp 62−81. 1967

[50] E. J. Cairns, C. E. Crouthamel, A. K. Fischer, M. S. Foster, J. C. Hesson, "Galvanic cells with fused salts", ANL-7316; Argonne National Laboratory: Chicago, 1967.

[51] J. Kummer, N. Weber, " Proc. SAE Congr." 1967, 670179, 1967

[52] J. T. Kummer, N. Weber, “Battery Having a Molten Alkali Metal Anode and a Molten Sulfur Cathode”. U.S. Patent 3,413,150, 1968

[53] G. M. Haarberg, J. J. Appl. Electrochem., 19,789, 1989

[54] E. A., Ukshe,, N. G. Bukun, Russ. Chem. Rev., 30, 90, 1961

[55] R. A. Sharma, J. Phys. Chem., 74, 3896, 1970

[56] C. C. Addison et. al. “Inorganic chemistry of the main group elements V.4, a special periodical report” The chemical society Burlington House, London, 1977

[57] E. R Vanartsdalen et al., I. S. J. Phys. Chem., 59, 118 1955

[58] Janz, G. J.; Tomkins, R. P. T.; Allen, C. B. J. Phys. Chem. Ref. Data 1979, 8, 125

[59] Nelson, P. A.; Barney, D. L.; Performance Batteries for Electric-Vehicle Propulsion and Stationary Energy Storage, ANL-78-94; Argonne National Laboratory: Chicago, 1978

[60] D. Barney, et.al. “Calcium/Metal Sulfide Battery Development Program”, NL-81-14; Argonne National Laboratory: Chicago, 1981

[61] D. Linden, T. B. Reddy, “Handbook of batteries”, McGraw-Hill, third edition, 2002

[62] M. Bader, C. Busse, C. A. J. Nucl. Mater. 1977, 67, 295

[63] K. Wang, “Lithium-antimony-lead liquid metal battery for grid level energy storage” Letter, Macmillan Publisher Ltd., V.0, Nature 1, 2014

[64] Liquid Metals Handbook; US Government Printing Office: Washington DC, 1955

[65] Manly, W. D. Fundamentals of Liquid Metal Corrosion, ORNL-2055; Oak Ridge National Laboratory, 1956

[66] T. Daeneke, “Liquid metals: Fundamentals and applications in chemistry” Review article, Royal society of chemistry, 2018

[67] K. Refson,”A portable Molecular Dynamics Simulation program for serial and parallel computers” Compt. Phys. Commun., 126(3):310-329, 2000

[68] W. Voigt, “ Lehrbuch der Kristallphysik” Leipzig: Teubner; 1928

[69] A. Reuss, “Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf der GrundderPlastizitätsbedingung für Einkristalle.” Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. 9**:**49-58, 1929

[70] R. Hill, “The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate”, Proceedings of Physical Society, A65:349-354, 1952

[71] http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/Dulong.html

[72] R.C. Ropp, “Encyclopedia of The Alkaline Earth Compounds”, Oxford: Elsevier, 2013

[73] D. E. Partin et.al., “The crystal structures of Mg_3N_2 and Zn_3N_2”, Journal of solid state chemistry 132, pp. 56-59, 1997

[74] O. Recke et.al., “About binary and ternary alkali earth metal nitrides”, Z. Anorg. Allg. Chem. 627, pp. 371-377, 2001

[75] https://www.materialsproject.org

[76] R. W. G. Wyckoff, “Crystal Structures. Vol. 2. 2nd edn”, New York, London, Sydney (Interscience Publishers), 1964

[77] A. K. Rappe et al. “UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations” J. Am. Soc. Vol.114, No.25, 1992

[78] A. Rahman, J. Chem. Phys. 57, 1281, 1972

[79] S. Nose, M. L. Klein, “Constant pressure molecular dynamics for molecular systems”, Mol. Phys., 50(5), 1055-1076, 1983

[80] Mei L, Li JT. Combustion synthesis of ultrafine magnesium nitride powder by Ar dilution. Scr Mater. 2009;60:141–143.

[81] Ji D, Chong X, Feng J. Electronic, mechanical and hydrogen storage properties of novel Mg3N2. J Alloys Compd. 2019;800:8–15.

[82] https://inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0744.htm

[83] https://m.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB5191154_EN.htm

[84] M. V. Stackelberg “Der nitride und phosphide zweiwertiger metalle” Z. physical Chem. Abt. Bd. 22, Heft 4, 1933

[85] L. Mei, J. T. Li, “Combustion synthesis of ultrafine magnesium nitride powder by Ar dilution”, Scr Mater. 2009;60:141–143

EK-A
SİMÜLASYON DOSYALARI

Mg_3N_2 Girdi ve Kontrol dosyaları

```
#units
magnesium  3072
1    0    0    0    24.3050     0.78609    Mg
nitrogen   2048
2    0    0    0    14.0067    -1.179135   N
end

#Lennard-Jones potansiyel
#v(r)=epsilon((sigma/r)^12-(sigma/r)^6)

#          epsilon      sigma
Lennard-Jones
1 1        0.064838     2.79853
1 2        0.037684     2.39645
2 2        0.000835     4.80892
end
9.9528  9.9528  9.9528  90 90 90 4 4 4
magnesium 0.110751 0.152570 0.617747
magnesium 0.889249 0.847430 0.382253
magnesium 0.110751 0.847430 0.882253
magnesium 0.889249 0.152570 0.117747
magnesium 0.389249 0.152570 0.382253
magnesium 0.610751 0.847430 0.617747
magnesium 0.889249 0.347430 0.617747
magnesium 0.110751 0.652570 0.382253
magnesium 0.882253 0.110751 0.847430
magnesium 0.117747 0.889249 0.152570
magnesium 0.617747 0.110751 0.152570
magnesium 0.382253 0.889249 0.847430
magnesium 0.617747 0.889249 0.347430
magnesium 0.882253 0.610751 0.152570
magnesium 0.382253 0.389249 0.152570
magnesium 0.617747 0.610751 0.847430
magnesium 0.152570 0.382253 0.389249
magnesium 0.847430 0.617747 0.610751
magnesium 0.347430 0.617747 0.889249
magnesium 0.652570 0.382253 0.110751
magnesium 0.152570 0.617747 0.110751
magnesium 0.347430 0.882253 0.389249
magnesium 0.847430 0.882253 0.110751
magnesium 0.152570 0.117747 0.889249
magnesium 0.610751 0.652570 0.117747
magnesium 0.389249 0.347430 0.882253
magnesium 0.610751 0.347430 0.382253
magnesium 0.389249 0.652570 0.617747
magnesium 0.889249 0.652570 0.882253
magnesium 0.110751 0.347430 0.117747
magnesium 0.389249 0.847430 0.117747
```

magnesium 0.610751 0.152570 0.882253
magnesium 0.382253 0.610751 0.347430
magnesium 0.617747 0.389249 0.652570
magnesium 0.117747 0.610751 0.652570
magnesium 0.882253 0.389249 0.347430
magnesium 0.117747 0.389249 0.847430
magnesium 0.382253 0.110751 0.652570
magnesium 0.882253 0.889249 0.652570
magnesium 0.117747 0.110751 0.347430
magnesium 0.652570 0.882253 0.889249
magnesium 0.347430 0.117747 0.110751
magnesium 0.847430 0.117747 0.389249
magnesium 0.152570 0.882253 0.610751
magnesium 0.652570 0.117747 0.610751
magnesium 0.847430 0.382253 0.889249
magnesium 0.347430 0.382253 0.610751
magnesium 0.652570 0.617747 0.389249
nitrogen 0.000000 0.250000 0.469004
nitrogen 0.000000 0.750000 0.530996
nitrogen 0.000000 0.750000 0.030996
nitrogen 0.000000 0.250000 0.969004
nitrogen 0.500000 0.250000 0.530996
nitrogen 0.500000 0.750000 0.469004
nitrogen 0.030996 0.000000 0.750000
nitrogen 0.969004 0.000000 0.250000
nitrogen 0.469004 0.000000 0.250000
nitrogen 0.530996 0.000000 0.750000
nitrogen 0.030996 0.500000 0.250000
nitrogen 0.530996 0.500000 0.250000
nitrogen 0.469004 0.500000 0.750000
nitrogen 0.250000 0.530996 0.500000
nitrogen 0.750000 0.469004 0.500000
nitrogen 0.250000 0.469004 0.000000
nitrogen 0.750000 0.530996 0.000000
nitrogen 0.250000 0.030996 0.500000
nitrogen 0.750000 0.030996 0.000000
nitrogen 0.250000 0.969004 0.000000
nitrogen 0.500000 0.750000 0.969004
nitrogen 0.500000 0.250000 0.030996
nitrogen 0.969004 0.500000 0.750000
nitrogen 0.750000 0.969004 0.500000
nitrogen 0.250000 0.250000 0.250000
nitrogen 0.750000 0.750000 0.750000
nitrogen 0.250000 0.750000 0.250000
nitrogen 0.750000 0.250000 0.750000
nitrogen 0.250000 0.250000 0.750000
nitrogen 0.750000 0.750000 0.250000
nitrogen 0.750000 0.250000 0.250000
nitrogen 0.250000 0.750000 0.750000
end

24 Kasım 2019 Mg3N2 için control dosyasıdır.

İlk baslangic dosyasi

sys-spec-file=mg3n2.in

time-unit=1.0181e-14

lattice-start=1

```
nsteps=100000
step=0.001
print-interval=50
roll-interval=10
# scale interval ayarlandı
scale-interval=5
#yoğunluk
scale-end=30000
begin-average=30001
average-interval=70000
const-temp=1
ttmass=100
const-pressure=2
pressure=0.101325 # birimi MPa . 1 atm e eşittir.
# w degeri her 50K de 25 artacak seilde ayarlandi
w=100
# cutoff degeri ayarlandi
cutoff=20
# sicaklik ayarlandi
temperature=300
dump-level=3
# verileri kaydet
dump-file=mg3n2.300.dmp.%d
save-file=mg3n2.restart.300
dump-interval=50
ndumps=10000
begin-rdf=30001
rdf-interval=10
rdf-out=70000


#mg3n2 16 Subat 2020 icin in dosyasi
#units
magnesium  3072
1    0    0    0    24.3050      1.135      Mg
nitrogen   2048
2    0    0    0    14.0067     -1.7025     N
End
#Buckingham potansiyel
#                   A                   B                       C
buckingham
1 1          0.000000    2369884.609798     6.599963
1 2         35.525271   3570.212690          4.053441
2 2          0.000000      11.407782           1.152698
```

End

9.9528 9.9528 9.9528 90 90 90 4 4 4
magnesium 0.110751 0.152570 0.617747
magnesium 0.889249 0.847430 0.382253
magnesium 0.110751 0.847430 0.882253
magnesium 0.889249 0.152570 0.117747
magnesium 0.389249 0.152570 0.382253
magnesium 0.610751 0.847430 0.617747
magnesium 0.889249 0.347430 0.617747
magnesium 0.110751 0.652570 0.382253
magnesium 0.882253 0.110751 0.847430
magnesium 0.117747 0.889249 0.152570
magnesium 0.617747 0.110751 0.152570
magnesium 0.382253 0.889249 0.847430
magnesium 0.617747 0.889249 0.347430
magnesium 0.882253 0.610751 0.152570
magnesium 0.382253 0.389249 0.152570
magnesium 0.617747 0.610751 0.847430
magnesium 0.152570 0.382253 0.389249
magnesium 0.847430 0.617747 0.610751
magnesium 0.347430 0.617747 0.889249
magnesium 0.652570 0.382253 0.110751
magnesium 0.152570 0.617747 0.110751
magnesium 0.347430 0.882253 0.389249
magnesium 0.847430 0.882253 0.110751
magnesium 0.152570 0.117747 0.889249
magnesium 0.610751 0.652570 0.117747
magnesium 0.389249 0.347430 0.882253
magnesium 0.610751 0.347430 0.382253
magnesium 0.389249 0.652570 0.617747
magnesium 0.889249 0.652570 0.882253
magnesium 0.110751 0.347430 0.117747
magnesium 0.389249 0.847430 0.117747
magnesium 0.610751 0.152570 0.882253
magnesium 0.382253 0.610751 0.347430
magnesium 0.617747 0.389249 0.652570
magnesium 0.117747 0.610751 0.652570
magnesium 0.882253 0.389249 0.347430
magnesium 0.117747 0.389249 0.847430
magnesium 0.382253 0.110751 0.652570
magnesium 0.882253 0.889249 0.652570
magnesium 0.117747 0.110751 0.347430
magnesium 0.652570 0.882253 0.889249
magnesium 0.347430 0.117747 0.110751
magnesium 0.847430 0.117747 0.389249
magnesium 0.152570 0.882253 0.610751
magnesium 0.652570 0.117747 0.610751
magnesium 0.847430 0.382253 0.889249
magnesium 0.347430 0.382253 0.610751
magnesium 0.652570 0.617747 0.389249
nitrogen 0.000000 0.250000 0.469004
nitrogen 0.000000 0.750000 0.530996
nitrogen 0.000000 0.750000 0.030996
nitrogen 0.000000 0.250000 0.969004
nitrogen 0.500000 0.250000 0.530996
nitrogen 0.500000 0.750000 0.469004
nitrogen 0.030996 0.000000 0.750000

```
nitrogen  0.969004 0.000000 0.250000
nitrogen  0.469004 0.000000 0.250000
nitrogen  0.530996 0.000000 0.750000
nitrogen  0.030996 0.500000 0.250000
nitrogen  0.530996 0.500000 0.250000
nitrogen  0.469004 0.500000 0.750000
nitrogen  0.250000 0.530996 0.500000
nitrogen  0.750000 0.469004 0.500000
nitrogen  0.250000 0.469004 0.000000
nitrogen  0.750000 0.530996 0.000000
nitrogen  0.250000 0.030996 0.500000
nitrogen  0.750000 0.030996 0.000000
nitrogen  0.250000 0.969004 0.000000
nitrogen  0.500000 0.750000 0.969004
nitrogen  0.500000 0.250000 0.030996
nitrogen  0.969004 0.500000 0.750000
nitrogen  0.750000 0.969004 0.500000
nitrogen  0.250000 0.250000 0.250000
nitrogen  0.750000 0.750000 0.750000
nitrogen  0.250000 0.750000 0.250000
nitrogen  0.750000 0.250000 0.750000
nitrogen  0.250000 0.250000 0.750000
nitrogen  0.750000 0.750000 0.250000
nitrogen  0.750000 0.250000 0.250000
nitrogen  0.250000 0.750000 0.750000
end
```

Mg_3P_2 Girdi ve Kontrol dosyaları

```
# 16 Subat 2020 Mg3P2 icin control dosyasidir
# İlk baslangic dosyasi
sys-spec-file=mg3n2.in
time-unit=1.0181e-14
lattice-start=1
nsteps=20000
step=0.005
print-interval=50
roll-interval=10

# scale interval ayarlandı
scale-interval=5

#yoğunluk
#density=2.5

scale-end=6000
begin-average=6001
average-interval=14000
const-temp=1
ttmass=100
const-pressure=2
pressure=0.101325 # birimi MPa . 1 atm e eşittir.
# w degeri her 50K de 25 artacak sekilde ayarlandi
w=100
```

```
# cutoff degeri ayarlandi
cutoff=20

# sicaklik ayarlandi
temperature=300


dump-level=3
# verileri kaydet
dump-file=mg3n2.300.dmp.%d
save-file=mg3n2.restart.300
dump-interval=50
ndumps=10000
begin-rdf=6001
rdf-interval=10
rdf-out=14000
magnesium  0.14626900  0.37971600  0.38649800
magnesium  0.37971600  0.61350200  0.35373100
magnesium  0.11350200  0.14626900  0.62028400
magnesium  0.62028400  0.88649800  0.35373100
magnesium  0.61350200  0.35373100  0.37971600
magnesium  0.62028400  0.11350200  0.14626900
magnesium  0.88649800  0.35373100  0.62028400
magnesium  0.38649800  0.14626900  0.37971600
magnesium  0.37971600  0.38649800  0.14626900
magnesium  0.35373100  0.37971600  0.61350200
magnesium  0.14626900  0.62028400  0.11350200
magnesium  0.35373100  0.62028400  0.88649800
magnesium  0.35373100  0.12028400  0.11350200
magnesium  0.12028400  0.88649800  0.14626900
magnesium  0.38649800  0.35373100  0.87971600
magnesium  0.87971600  0.61350200  0.14626900
magnesium  0.88649800  0.14626900  0.12028400
magnesium  0.87971600  0.38649800  0.35373100
magnesium  0.61350200  0.14626900  0.87971600
magnesium  0.11350200  0.35373100  0.12028400
magnesium  0.12028400  0.11350200  0.35373100
magnesium  0.14626900  0.12028400  0.88649800
magnesium  0.35373100  0.87971600  0.38649800
magnesium  0.14626900  0.87971600  0.61350200
magnesium  0.64626900  0.87971600  0.88649800
magnesium  0.87971600  0.11350200  0.85373100
magnesium  0.61350200  0.64626900  0.12028400
magnesium  0.12028400  0.38649800  0.85373100
magnesium  0.11350200  0.85373100  0.87971600
magnesium  0.12028400  0.61350200  0.64626900
magnesium  0.38649800  0.85373100  0.12028400
magnesium  0.88649800  0.64626900  0.87971600
magnesium  0.87971600  0.88649800  0.64626900
magnesium  0.85373100  0.87971600  0.11350200
magnesium  0.64626900  0.12028400  0.61350200
magnesium  0.85373100  0.12028400  0.38649800
magnesium  0.85373100  0.62028400  0.61350200
magnesium  0.62028400  0.38649800  0.64626900
magnesium  0.88649800  0.85373100  0.37971600
```

```
magnesium  0.37971600  0.11350200  0.64626900
magnesium  0.38649800  0.64626900  0.62028400
magnesium  0.37971600  0.88649800  0.85373100
magnesium  0.11350200  0.64626900  0.37971600
magnesium  0.61350200  0.85373100  0.62028400
magnesium  0.62028400  0.61350200  0.85373100
magnesium  0.64626900  0.62028400  0.38649800
magnesium  0.85373100  0.37971600  0.88649800
magnesium  0.64626900  0.37971600  0.11350200
phosphorus 0.25000000  0.25000000  0.25000000
phosphorus 0.25000000  0.75000000  0.25000000
phosphorus 0.25000000  0.25000000  0.75000000
phosphorus 0.75000000  0.25000000  0.25000000
phosphorus 0.50000000  0.75000000  0.47620900
phosphorus 0.25000000  0.02379100  0.50000000
phosphorus 0.02379100  0.50000000  0.25000000
phosphorus 0.75000000  0.47620900  0.50000000
phosphorus 0.47620900  0.50000000  0.75000000
phosphorus 0.50000000  0.25000000  0.02379100
phosphorus 0.00000000  0.75000000  0.02379100
phosphorus 0.25000000  0.47620900  0.00000000
phosphorus 0.47620900  0.00000000  0.25000000
phosphorus 0.75000000  0.02379100  0.00000000
phosphorus 0.02379100  0.00000000  0.75000000
phosphorus 0.00000000  0.25000000  0.47620900
phosphorus 0.75000000  0.75000000  0.75000000
phosphorus 0.75000000  0.25000000  0.75000000
phosphorus 0.75000000  0.75000000  0.25000000
phosphorus 0.25000000  0.75000000  0.75000000
phosphorus 0.00000000  0.25000000  0.97620900
phosphorus 0.75000000  0.52379100  0.00000000
phosphorus 0.52379100  0.00000000  0.75000000
phosphorus 0.25000000  0.97620900  0.00000000
phosphorus 0.97620900  0.00000000  0.25000000
phosphorus 0.00000000  0.75000000  0.52379100
phosphorus 0.50000000  0.25000000  0.52379100
phosphorus 0.75000000  0.97620900  0.50000000
phosphorus 0.97620900  0.50000000  0.75000000
phosphorus 0.25000000  0.52379100  0.50000000
phosphorus 0.52379100  0.50000000  0.25000000
phosphorus 0.50000000  0.75000000  0.97620900
end
```

Mg_3N_2 için Gulp Girdi (put) ve Çıktı (output) dosyaları

```
fit conp prop opti comp c6
cell
9.899 9.899 9.899 90.0 90.0 90.0
frac
Mg core 0.110751  0.152570  0.617747
Mg core 0.889249  0.847430  0.382253
Mg core 0.110751  0.847430  0.882253
Mg core 0.889249  0.152570  0.117747
Mg core 0.389249  0.152570  0.382253
```

Mg core 0.610751 0.847430 0.617747
Mg core 0.889249 0.347430 0.617747
Mg core 0.110751 0.652570 0.382253
Mg core 0.882253 0.110751 0.847430
Mg core 0.117747 0.889249 0.152570
Mg core 0.617747 0.110751 0.152570
Mg core 0.382253 0.889249 0.847430
Mg core 0.617747 0.889249 0.347430
Mg core 0.882253 0.610751 0.152570
Mg core 0.382253 0.389249 0.152570
Mg core 0.617747 0.610751 0.847430
Mg core 0.152570 0.382253 0.389249
Mg core 0.847430 0.617747 0.610751
Mg core 0.347430 0.617747 0.889249
Mg core 0.652570 0.382253 0.110751
Mg core 0.152570 0.617747 0.110751
Mg core 0.347430 0.882253 0.389249
Mg core 0.847430 0.882253 0.110751
Mg core 0.152570 0.117747 0.889249
Mg core 0.610751 0.652570 0.117747
Mg core 0.389249 0.347430 0.882253
Mg core 0.610751 0.347430 0.382253
Mg core 0.389249 0.652570 0.617747
Mg core 0.889249 0.652570 0.882253
Mg core 0.110751 0.347430 0.117747
Mg core 0.389249 0.847430 0.117747
Mg core 0.610751 0.152570 0.882253
Mg core 0.382253 0.610751 0.347430
Mg core 0.617747 0.389249 0.652570
Mg core 0.117747 0.610751 0.652570
Mg core 0.882253 0.389249 0.347430
Mg core 0.117747 0.389249 0.847430
Mg core 0.382253 0.110751 0.652570
Mg core 0.882253 0.889249 0.652570
Mg core 0.117747 0.110751 0.347430
Mg core 0.652570 0.882253 0.889249
Mg core 0.347430 0.117747 0.110751
Mg core 0.847430 0.117747 0.389249
Mg core 0.152570 0.882253 0.610751
Mg core 0.652570 0.117747 0.610751
Mg core 0.847430 0.382253 0.889249
Mg core 0.347430 0.382253 0.610751
Mg core 0.652570 0.617747 0.389249
N core 0.000000 0.250000 0.469004
N core 0.000000 0.750000 0.530996
N core 0.000000 0.750000 0.030996
N core 0.000000 0.250000 0.969004
N core 0.500000 0.250000 0.530996
N core 0.500000 0.750000 0.469004
N core 0.030996 0.000000 0.750000
N core 0.969004 0.000000 0.250000
N core 0.469004 0.000000 0.250000
N core 0.530996 0.000000 0.750000

```
N  core 0.030996  0.500000  0.250000
N  core 0.530996  0.500000  0.250000
N  core 0.469004  0.500000  0.750000
N  core 0.250000  0.530996  0.500000
N  core 0.750000  0.469004  0.500000
N  core 0.250000  0.469004  0.000000
N  core 0.750000  0.530996  0.000000
N  core 0.250000  0.030996  0.500000
N  core 0.750000  0.030996  0.000000
N  core 0.250000  0.969004  0.000000
N  core 0.500000  0.750000  0.969004
N  core 0.500000  0.250000  0.030996
N  core 0.969004  0.500000  0.750000
N  core 0.750000  0.969004  0.500000
N  core 0.250000  0.250000  0.250000
N  core 0.750000  0.750000  0.750000
N  core 0.250000  0.750000  0.250000
N  core 0.750000  0.250000  0.750000
N  core 0.250000  0.250000  0.750000
N  core 0.750000  0.750000  0.250000
N  core 0.750000  0.250000  0.250000
N  core 0.250000  0.750000  0.750000

#space
#206
buck
Mg core Mg core  2369884.609798   0.151516     0.000000   20.0  0 0 0
buck
Mg core N  core  3570.212690      0.246704     35.525271  20.0  1 0 0
buck
N core  N core   11.407782        0.867530     0.000001   20.0  0 0 0

#cuts 1.0
species
Mg core   1.135
N  core  -1.7025
#charge 2
#Mg
#N
dump Mg3N2pot.grs

observables
bulk_modulus 110.7
shear_modulus 73.5
# youngs_modulus 178.7
elastic 3
1 1 237.3
4 4  59.5
1 2  25.3
End
```

```
Mechanical properties :

------------------------------------------------------------------------
---------------
  Convention :                Reuss         Voigt         Hill
------------------------------------------------------------------------
---------------
  Bulk  Modulus (GPa)     =110.80941     110.80941     110.80941
  Shear Modulus (GPa)     = 58.45727      58.63166      58.54447
------------------------------------------------------------------------
---------------
  Velocity S-wave (km/s)  = 4.59710       4.60395       4.60053
  Velocity P-wave (km/s)  =  8.26059       8.26567       8.26313
------------------------------------------------------------------------
---------------
  Compressibility (1/GPa) =    0.00902450
------------------------------------------------------------------------
---------------
  Stress axis :               x             y             z
------------------------------------------------------------------------
---------------
  Youngs Moduli (GPa)     =141.04305     141.04305     141.04305
------------------------------------------------------------------------
---------------
  Poissons Ratio (x)      =                0.28786       0.28786
  Poissons Ratio (y)      =  0.28786                     0.28786
  Poissons Ratio (z)      =  0.28786       0.28786
------------------------------------------------------------------------
---------------
```

Mg_3P_2 için Gulp Girdi ve Çıktı dosyaları

```
fit conp prop opti comp c6
cell
11.91666 11.91666 11.91666 90.0 90.0 90.0
frac
Mg core  0.14626900  0.37971600  0.38649800
Mg core  0.37971600  0.61350200  0.35373100
Mg core  0.11350200  0.14626900  0.62028400
Mg core  0.62028400  0.88649800  0.35373100
Mg core  0.61350200  0.35373100  0.37971600
Mg core  0.62028400  0.11350200  0.14626900
Mg core  0.88649800  0.35373100  0.62028400
Mg core  0.38649800  0.14626900  0.37971600
Mg core  0.37971600  0.38649800  0.14626900
Mg core  0.35373100  0.37971600  0.61350200
Mg core  0.14626900  0.62028400  0.11350200
Mg core  0.35373100  0.62028400  0.88649800
Mg core  0.35373100  0.12028400  0.11350200
Mg core  0.12028400  0.88649800  0.14626900
Mg core  0.38649800  0.35373100  0.87971600
Mg core  0.87971600  0.61350200  0.14626900
Mg core  0.88649800  0.14626900  0.12028400
Mg core  0.87971600  0.38649800  0.35373100
```

```
Mg core  0.61350200  0.14626900  0.87971600
Mg core  0.11350200  0.35373100  0.12028400
Mg core  0.12028400  0.11350200  0.35373100
Mg core  0.14626900  0.12028400  0.88649800
Mg core  0.35373100  0.87971600  0.38649800
Mg core  0.14626900  0.87971600  0.61350200
Mg core  0.64626900  0.87971600  0.88649800
Mg core  0.87971600  0.11350200  0.85373100
Mg core  0.61350200  0.64626900  0.12028400
Mg core  0.12028400  0.38649800  0.85373100
Mg core  0.11350200  0.85373100  0.87971600
Mg core  0.12028400  0.61350200  0.64626900
Mg core  0.38649800  0.85373100  0.12028400
Mg core  0.88649800  0.64626900  0.87971600
Mg core  0.87971600  0.88649800  0.64626900
Mg core  0.85373100  0.87971600  0.11350200
Mg core  0.64626900  0.12028400  0.61350200
Mg core  0.85373100  0.12028400  0.38649800
Mg core  0.85373100  0.62028400  0.61350200
Mg core  0.62028400  0.38649800  0.64626900
Mg core  0.88649800  0.85373100  0.37971600
Mg core  0.37971600  0.11350200  0.64626900
Mg core  0.38649800  0.64626900  0.62028400
Mg core  0.37971600  0.88649800  0.85373100
Mg core  0.11350200  0.64626900  0.37971600
Mg core  0.61350200  0.85373100  0.62028400
Mg core  0.62028400  0.61350200  0.85373100
Mg core  0.64626900  0.62028400  0.38649800
Mg core  0.85373100  0.37971600  0.88649800
Mg core  0.64626900  0.37971600  0.11350200
P  core  0.25000000  0.25000000  0.25000000
P  core  0.25000000  0.75000000  0.25000000
P  core  0.25000000  0.25000000  0.75000000
P  core  0.75000000  0.25000000  0.25000000
P  core  0.50000000  0.75000000  0.47620900
P  core  0.25000000  0.02379100  0.50000000
P  core  0.02379100  0.50000000  0.25000000
P  core  0.75000000  0.47620900  0.50000000
P  core  0.47620900  0.50000000  0.75000000
P  core  0.50000000  0.25000000  0.02379100
P  core  0.00000000  0.75000000  0.02379100
P  core  0.25000000  0.47620900  0.00000000
P  core  0.47620900  0.00000000  0.25000000
P  core  0.75000000  0.02379100  0.00000000
P  core  0.02379100  0.00000000  0.75000000
P  core  0.00000000  0.25000000  0.47620900
P  core  0.75000000  0.75000000  0.75000000
P  core  0.75000000  0.25000000  0.75000000
P  core  0.75000000  0.75000000  0.25000000
P  core  0.25000000  0.75000000  0.75000000
P  core  0.00000000  0.25000000  0.97620900
P  core  0.75000000  0.52379100  0.00000000
P  core  0.52379100  0.00000000  0.75000000
P  core  0.25000000  0.97620900  0.00000000
P  core  0.97620900  0.00000000  0.25000000
P  core  0.00000000  0.75000000  0.52379100
```

```
P  core  0.50000000  0.25000000  0.52379100
P  core  0.75000000  0.97620900  0.50000000
P  core  0.97620900  0.50000000  0.75000000
P  core  0.25000000  0.52379100  0.50000000
P  core  0.52379100  0.50000000  0.25000000
P  core  0.50000000  0.75000000  0.97620900
#space
#206
buck
Mg core Mg core  16221.547376     0.105073     0.000003    20.0
1 0 1
buck
Mg core P  core  26015.175692     0.217397     36.403277   20.0
0 1 0
buck
P core  P core   521.748631       0.578103    572.869645   20.0
1 0 1

#cuts 1.0
species
Mg core   1.102735
P  core  -1.6541025
#charge 2
#Mg
#P
dump Mg3P2pot.grs
observables
bulk_modulus 59.78 1
#shear_modulus 25.92 1
# youngs_modulus 178.7
#elastic 3
#1 1 237.3
#4 4  59.5
#1 2  25.3
End

Mechanical properties :

-------------------------------------------------------------------
---------------
  Convention :                Reuss         Voigt         Hill
-------------------------------------------------------------------
---------------
  Bulk  Modulus (GPa)     = 59.87282      59.87282      59.87282
  Shear Modulus (GPa)     = 32.64933      33.22510      32.93721
-------------------------------------------------------------------
---------------
  Velocity S-wave (km/s)  =  3.92780       3.96228       3.94508
  Velocity P-wave (km/s)  =  6.99010       7.01600       7.00306
-------------------------------------------------------------------
---------------
  Compressibility (1/GPa) =    0.01670207
-------------------------------------------------------------------
---------------
  Stress axis :               x             y             z
```

```
-------------------------------------------------------------------
---------------
  Youngs Moduli (GPa)     = 72.69470      72.69470      72.69470
-------------------------------------------------------------------
---------------
  Poissons Ratio (x)      =                0.29764       0.29764
  Poissons Ratio (y)      =  0.29764                     0.29764
  Poissons Ratio (z)      =  0.29764       0.29764
-------------------------------------------------------------------
---------------
```

EK-B
PİL TERMODİNAMİĞİ BAĞINTILARI

Hücre içinde elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar terimler ile aşağıda gösterilmiştir.

(B.1) ifadesinde, indirgenme reaksiyonu olan elektrotta a kadar A molekülü x tane elektron alarak c kadar C molekülüne dönüşür.

$$aA + xe \leftrightarrow cC \tag{B.1}$$

(B.2) ifadesinde, yükseltgenme reaksiyonunun olduğu elektrotta ise,

$$bB - xe \leftrightarrow dD \tag{B.2}$$

gerçekleşir.

indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının toplamı pilde gerçekleşen reaksiyondur ve (B.3) ifadesi ile gerçekleşir.

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD \tag{B.3}$$

Böyle bir reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişimi standart serbest enerji değişimi olarak bilinir ancak sıcaklığa bağlı olarak pilin E voltajı genel olarak Nernst denklemi (B.4) ifadesi ile verilir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_C^c \, a_D^d}{a_A^a \, a_B^b} \tag{B.4}$$

burada, a_i, i. maddenin bileşeni, R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığını, E^0, elektromotor kuvveti gösterir.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Y. AYDIN, Ü. AKDERE, S. D. GÜNAY, Ç. TAŞSEVEN, “Static structure and ionic diffusion of liquid magnesium nitride” Poster presentation, ICSEE2019, Köyceğiz,-Muğla
2. Y. AYDIN, “Pillerin Tarihçesi” Konuşmacı, Enerji Aygıtları ve Malzemelerin Modellenmesi- Üretimi Ulusal Yaz Okulu, Maltepe Üniversitesi, 2019
3. Y. AYDIN, Ü. AKDERE, S. D. GÜNAY, Ç. TAŞSEVEN, “Interaction potential and local structure of liquid magnesium nitride via hypernetted-chain theory” Poster presentation, Turkish Physical Society 35th International Physics Congress, Bodrum-Muğla, 2019
4. Y. AYDIN, S. D. GÜNAY, Ç. TAŞSEVEN, “Static structure and ionic diffusion of liquid magnesium phosphide” workshop presentation, The 35th Annual CSP Workshop, 2022

Makaleler

1. Y. AYDIN, S. D. GÜNAY, Ü. AKDERE, Ç. TAŞSEVEN, “Insight into the structural, termal and ion transport properties of solid and liquid Mg_3N_2: a model potential and NPT molecular dynamics simulation”