T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERİYONİK SİSTEMLERİN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE TRANSPORT VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HAKAN ÖMER ÖZTEK

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. HÜSEYİN BİRTAN KAVANOZ

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERİYONİK SİSTEMLERİN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE TRANSPORT VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hakan Ömer ÖZTEK tarafından hazırlanan tez çalışması 22.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Birtan KAVANOZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Birtan KAVANOZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç.Dr.Şahin UYAVER

Türk Alman Üniversitesi

Prof. Dr. Emine CAN

Medeniyet Üniversitesi

Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu araştırmada yer alan kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBIM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışmamda maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen tez hocam Yrd. Doç.Dr. H.Birtan KAVANOZ ve kıymetli eşleri Yrd. Doç. Dr. Suzan KAVANOZ'a teşekkür ederim.

Tezim boyunca desteklerini esirgemen Prof.Dr. Çetin TAŞSEVEN'e, Yrd. Doç.Dr. Mehmet YILMAZ'a, Arş. Gör. Dr. D.Seçkin GÜNAY'a, Arş. Gör. Dr. Ünsal AKDERE'ye teşekkür ederim.

Haliç Üniversitesi'nde bu tezi bitirebilmem için gerekli ortamı hazırlayan Dekanım Prof.Dr. Oya OĞUZ'a ve Meslek Yüksek Okul müdürüm Yrd. Doç.Dr. Murat BEKEN'e teşekkürleri borç bilirim.

Çalışma sonuçlarını benimle paylaşan, Ab İnitio hesaplama yöntemlerine ilişkin sorularımı sabırla cevaplayıp Yüzüncü Yıl Üniversitesi'nde ağırlayan Prof.Dr.Harun AKKUŞ, Doç.Dr.Bahattin ERDİNÇ ve Arş.Gör.Mehmet Nurullah SEÇUK'e teşekkür ederim.

Başta geçen yıl ebedi âleme uğurladığımız babam Refik Cevat, hayatıma giren eşim Ceyda Emel olmak üzere beni var eden annem Zehra Şerefnur, teyzem Hatice Leman Atalay Soydan ve abim Sinan Mustafa'ya…

Nisan, 2016

Hakan Ömer ÖZTEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖNSÖZ xiii

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 3
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Orijinal Katkı 4

BÖLÜM 2 5

POTANSİYEL PARAMETRELERİ VE TERMODİNAMİK BÜYÜKLÜKLERİN HESABI 5

2.1 Kristal Yapı 5
2.1.1 Gama Ag_3SI Fazı 6
2.1.2 Beta Ag_3SI Fazı 7
2.1.3 Alfa Ag_3SI Fazı 8
2.2 Atomlararası Etkileşme Potansiyeli 9
2.2.1 Atomlar arası potansiyellerin sınıflandırılması ve çiftli potansiyeller 12
2.2.1.1 Katı küre potansiyeli 13
2.2.1.2 Lennard-Jones Potansiyeli 13
2.2.1.3 Morse Potansiyeli 14
2.2.1.4 Buckingham Potansiyeli 16
2.2.1.5 Vashishta-Rahman Potansiyeli 16
2.2.1.6 Potansiyel parametrelerinin belirlenmesi 18

BÖLÜM 3 21

MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON 21
3.1 Radyal Dağılım Fonksiyonu 26
3.2 Koordinasyon Sayısı 27
3.3 Grüneisen Parametresi 27
3.4 Kare Ortalama Yerdeğiştirme 28
3.5 Difüzyon 30
3.6 Hız Otokorelasyon Fonksiyonu 31
3.7 Kayma Akışkanlığı 33
BÖLÜM 4 35
SONUÇLAR VE TARTIŞMA 35
4.1 Potansiyel 35
4.2 Simülasyon Koşulları 37
4.3 Durum Denklemi 37
4.4 Radyal Dağılım Fonksiyonu 38
4.5 Koordinasyon Sayısı 44
4.6 Örgü Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi 45
4.7 Sabit hacimde özgül ısı C_V 46
4.8 Sabit basınçta özgül ısı C_p 48
4.9 Termal Genleşme 48
4.10 Bulk Modülü 49
4.11 Grüneisen Parametresi 50
4.12 Kare Ortalama Yerdeğiştirme 51
4.13 Difüzyon Katsayısı 54
4.14 Hız Oto Korelasyon Fonksiyonu 54
4.15 Kayma Akışkanlığı 58
4.16 Tartışma 59
KAYNAKLAR 61
ÖZGEÇMİŞ 65

SİMGE LİSTESİ

a	Örgü parametresi
B	Bulk Modülü
b	Koherent saçılma uzunluğu
C	Konsantrasyon
C_P	Sabit basınçta ısı kapasitesi
C_V	Sabit hacimde ısı kapasitesi
D	Difüzyon katsayısı
F	Kuvvet
F(Q)	Toplam saçılma faktörü
G(r)	Toplam radyal dağılım fonksiyonu
g(r)	Radyal dağılım fonksiyonu
J	Akı
K	Kinetik enerji
k_B	Boltzmann sabiti
L	Boy
m	Kütle
N	Parçacık sayısı
n	Sayı yoğunluğu
ℵ	Sayı yoğunluğu
μ	Kimyasal Potansiyel
P	Basınç
R	İyonik yarıçap
r	Konum vektörü
ρ	Yoğunluk
S	Stress tensörü
S(k)	Yapı faktörü
U	Toplam enerji
η	Kayma akışkanlığı
T	Sıcaklık
t	zaman
V	Hacim
v	Hız
W	van der Waals etkileşme katsayısı
Z	Etkin yük
Z(t)	Normalize hız oto korelasyon fonksiyonu
α	Lineer termal genleşme katsayısı

β	Hacimsel termal genleşme katsayısı
γ	Grüneisen parametresi
ω	Örgü titreşimleri
σ	Atomlar arası mesafe
θ	Bağ açısı
ϕ	Hız otokorelasyon fonksiyonu
τ	Zaman

KISALTMA LİSTESİ

EOS	Durum Denklemi
GK	Green-Kubo
MC	Monte Carlo
MD	Moleküler Dinamik
MSD	Kare Ortalama Yerdeğiştirme
NPT	İzotermal-İzobarik
NVE	Mikrokanonik
NVT	Kanonik
SACF	Stress Otokorelasyon Fonksiyonu
VACF	Hız Otokorelasyon Fonksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Temel kristal yapılarının 14 Bravais Kafes düzeni 6
Şekil 2. 2 10 K için $\gamma - Ag3SI$ yapısı [9] 7
Şekil 2. 3 297 K için $\beta - Ag3SI$ yapısı [9] 8
Şekil 2. 4 569 K için $\alpha - Ag3SI$ yapısı [9] 9
Şekil 2. 5 $Ag3SI$ yapısının sıcaklıkla faz değişimleri 9
Şekil 2.6 Tipik bir atomlar arası etkileşme potansiyeli ve kuvvetin konuma bağlılığı 12
Şekil 2.7 Katı küre Potansiyeli 13
Şekil 2.8 Lennard-Jones Potansiyeli 14
Şekil 2.9 Morse Potansiyeli 15
Şekil 2.10 Buckingham Potansiyeli 16
Şekil 3.1 Deney, teori ve simülasyon arasıdaki ilişki [19] 22
Şekil 3.2 Moleküler Dinamik Simülasyonlarının akış diyağramı 25
Şekil 3.3 Radyal dağılım fonksiyonu [25] 26
Şekil 3.4. V hacimli ve N parçacıklı bir sistemin i. parçacığının $\mathbf{R}_i(t)$ ani (t anındaki) konumu ve $\mathbf{v}_i(t)$ hızı 28
Şekil 3.5 Kare ortalama yerdeğiştirmenin üç idealize sistem için gösterimi 30
Şekil 3.6 Sıvı argonun erime noktasına yakın bölgedeki normalize hız otokorelasyon fonksiyonu 32
Şekil 3.7 İdeal gaz, yoğun gaz, sıvı ve katı için hız otokorelasyon fonksiyonları 33
Şekil 4.1 MDile elde edilen durum denklemi ile Abinit programı sonuçlarının karşılaştırılması [37] 37
Şekil 4.2 Ag-Ag atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri 39
Şekil 4.3 Ag-S atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri 39
Şekil 4.4 Ag-I atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri 40
Şekil 4.5 S-S atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri 40
Şekil 4.6 S-I atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri 41
Şekil 4.7 I-I atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri 41
Şekil 4.8 $\gamma - Ag3SI$ fazı 10 K'deki toplam dağılım fonksiyonunun karşılaştırılması [9] 42
Şekil 4.9 $\beta - Ag3SI$ fazı 300K'deki toplam dağılım fonksiyonunun karşılaştırılması [9] 43

Şekil 4.10 $\alpha - Ag3SI$ fazı 570K'deki toplam dağılım fonksiyonunun karşılaştırılması [9] 43
Şekil 4.11 Koordinasyon Sayısı Katyon 44
Şekil 4.12 Koordinasyon Sayısı Anyon 45
Şekil 4.13 Örgü sabitinin sıcaklıkla değişimi 46
Şekil 4.14 Sabit hacimde ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi [6] 47
Şekil 4.15 Sabit hacimde ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi 47
Şekil 4.16 Sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi 48
Şekil 4.17 Termal hacim genleşmesi 49
Şekil 4.18 Bulk Modülün sıcaklıkla değişimi 50
Şekil 4.19 Gruneissen parametresi 51
Şekil 4.20 Ag iyonlarının kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığa bağlılığı 52
Şekil 4.21 S iyonlarının kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığa bağlılığı 52
Şekil 4.22 I iyonlarının kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığa bağlılığı 53
Şekil 4.23 Difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi [41] 54
Şekil 4.24 Ag3SI iyonlarının 50 K'deki hız oto korelasyon fonksiyonları 55
Şekil 4.25 Ag3SI iyonlarının 200 K'deki hız oto korelasyon fonksiyonları 55
Şekil 4.26 Ag3SI iyonlarının 550 K'deki hız oto korelasyon fonksiyonları 56
Şekil 4.27 Ag3SI iyonlarının 850 K'deki hız oto korelasyon fonksiyonları 56
Şekil 4.28 Gümüş yonlarının değişik sıcaklıklardaki hız oto korelasyon fonksiyonları 57
Şekil 4.29 Sülfür iyonlarının değişik sıcaklıklardaki hız oto korelasyon fonksiyonları 57
Şekil 4.30 İyot iyonlarının değişik sıcaklıklardaki hız oto korelasyon fonksiyonları ... 58
Şekil 4.31 SACF'ndan elde edilen kayma akışkanlığının zamanla değişimi 59

ÇİZELGE LİSTESİ

		Sayfa
Çizelge 2. 1	$Ag3SI$ için üç ayrı fazdaki kristal yapıları	6
Çizelge 2. 2	$\gamma - Ag3SI$ nın 10K sıcaklıktaki yapı parametreleri [9]	7
Çizelge 2. 3	$\beta - Ag3SI$ yapısının 296K sıcaklıkla parametreleri [9]	8
Çizelge 2. 4	$\alpha - Ag3SI$ yapısının 569K sıcaklıkla parametreleri [9]	9
Çizelge 4. 1	Potansiyel Parametreleri	36
Çizelge 4. 2	Saçılma uzunluğu ve oranları [9]	42

ÖNSÖZ

SÜPERİYONİK SİSTEMLERİN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE TRANSPORT VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hakan Ömer ÖZTEK

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Yrd.Doç. Dr.H.Birtan KAVANOZ

Tezde, klasik moleküler dinamik simülasyonu kullanılarak Ag_3SI sisteminin katı, süperiyonik ve sıvı fazları için sıcaklığa bağlı yapısı, termodinamik ve transport özellikleri incelendi. Çalışmada moleküler dinamik simülayonda gerekli olan analitik çiftli potansiyeli için Vashistha-Rahman etkin çiftli potansiyeli kullanıldı. Potansiyel parametrelerinin belirlenmesinde, deneysel olarak tayin edilen fiziksel büyüklüklerden faydalanıldı. Etkileşmelerin doğasını en doğru tarif eden ab-initio hesaplamalarından elde edilen Ag_3SI nın bağlanma enerjisi temel alınarak, ilgilendiğimiz sistemin bağlanma enerjisinin minimumu bu değer ile test edildi. Aynı zamanda Murnaghan durum denkleminden faydalanarak bulk modülü hesaplandı ve potansiyel parametreleri bu değeri verecek şekilde belirlendi. Tayin edilen parametrelerle yapılan simülasyon sonucunda hesaplanan fiziksel özellikler sıcaklığa bağlı olarak elde edildi. Ag_3SI sisteminin bu güne kadar yapılan çalışmalarda yapı ve iyonik iletkenlik dışında fiziksel bilgileri bulunmamaktadır. Moleküler dinamik hesaplamalarının sonucunda bu elde edilen fiziksel büyüklükler daha önceki deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu görüldü ve şimdiye kadar hesaplanmamış özellikleri de hesaplamaya cesaret verdi. Ag_3SI sistemi 157 K $\gamma - \beta$, 519 K $\beta - \alpha$ ve 829 K de sıvı faza geçtiği bilinmektedir. Elde ettiğimiz potansiyel parametrelerinin bu faz geçişlerini de kabaca vermiş olması Vashistha-Rahman potansiyelinin katı, sıvı ve süperiyonik fazlara sahip olan sistemlerde kullanılması motive edicidir.

Anahtar Kelimeler: Moleküler dinamik, Vashistha-Rahman potansiyeli, Ag_3SI, Gümüş sülfür iyodür, faz geçişi, süperiyonik faz

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF TRANSPORT AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SUPER IONIC SYSTEMS USING MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

Hakan Ömer ÖZTEK

Department of Physics

PhD thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. H.Birtan KAVANOZ

In this thesis, the solid, thermodynamic, and transport properties and temperature-dependent structure for super ionic and liquid phases of Ag3SI system were investigated using classical molecular dynamics simulation. Vashistha - Rahman effective pair potential was utilized for analytical pair potential necessary for dynamic simulation. Experimentally determined physical sizes were utilized to determine potential parameters.

Taking binding energy of Ag_3SI obtained from ab-initio that most accurately describes the nature of interactions as a basis, the minimum of binding energy of the system we are concerned with was tested with this value. At the same time, bulk module was found using Murnaghan condition equation and potential parameters were determined in a way to give this value. Physical properties, calculated as a result of simulation done with determined parameters, were obtained according to the temperature. Up to date, there has been no information about physical properties of Ag_3SI except for structure and ionic conductivity in research on Ag_3SI system. When the physical sizes obtained as a result of molecular dynamic calculations were compared with the results of previous experimental and theoretical studies, an agreement was observed and this allowed calculating the properties that have not been studied before. It is known that Ag_3SI system transits to $\gamma - \beta$ at 157 K, $\beta - \alpha$ at 519 K and a liquid phase at 829 K. The fact that the potential parameters obtained roughly demonstrated these phase transitions

is a motivation to use Vashishta-Rahman potential in systems with solid, liquid, and super ionic phases.

Keywords: Molecular dynamics, Vashistha-Rahman potential, Ag_3SI, Silver 3 sulphade iodide, phase transition, superionic phase.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Doğada yürürken, rüzgârın esintisini hissederken, denize ve devasa bulutlara bakarken ya da kayalığa tırmanırken, gördüğümüz her şeyin hareket eden, etmeyen, canlı ve cansız tüm varlıkları çok küçük ve muazzam sayıda atomların bir araya gelerek oluşturduğuna inanmak için kuvvetli bir neden yoktur. M.Ö. 400 lü yıllarda Democritus maddenin çok küçük taneciklerden oluştuğunu öne sürmüş ve bunlara da atom demiştir. Maddenin doğası hakkında bizim bilgilerimiz, aslında atomik boyutlara kıyasla çok büyük numunelerden elde edilen bilgilerdi. Çoğu bilimsel deneyler, bu nedenle muazzam sayıda olan atom veya moleküllerin gösterdiği özelliklerin ortalama değerleri ile ilgilendiler. Örnek vermek gerekirse 1 mol su 18g gelir ve içerisinde 6.02×10^{23} adet molekül içerir. Bu molekülleri saymaya kalktığımızı düşünelim. Bir kişi ortalama olarak dakikada 100 molekül saysa, tüm dünya nüfusu bir mol suyun moleküllerini kabaca 1,5 milyon yılda sayabilir. Neyse ki, bir maddenin doğasını tanımlamak için tüm bireysel moleküllerin dikkate alınması gerekli değildir. Belirli iki su numunesini göz önüne aldığımızda, her iki su numunesi içindeki moleküllerin yörüngeleri tıpa tıp aynı olmasa bile her iki numunenin makroskopik davranışı aynı olacaktır. Bu, basınç, sıcaklık ve parçacık sayısı gibi üç değişkenli termodinamik kökenli bir gerçektir ve dengedeki bir sistemin durumunu hassas bir şekilde belirler. Karşılık gelen termodinamik potansiyel (Gibbs serbest enerjisi gibi) bu değişkenlerin bir fonksiyonu olarak biliniyorsa, ısı kapasitesi, sıkıştırılabilirlik vb. tüm diğer termodinamik özellikler bundan elde edilebilir. Termodinamiğin iç tutarlılığı ve bu gücünü ilk kez Einstein [1] dile getirdi.

Termodinamik özellikleri arasındaki ilişkilerin tanımlanmasında muazzam güce rağmen, termodinamik mutlak büyüklükleri belirleyecek anlamına gelmez. Bunların, deneysel

ölçümler gibi bir dış desteğe ihtiyacı olduğu da kesindir. Örneğin termometre ile sıcaklığı veya manometre ile basıncı ölçmek gibi. Başka bir yaklaşım mikroskobik prensiplerden makroskobik özellikleri tahmin etmek olacaktır.

Bu, bir malzemenin mikroskobik bileşenlerinin bir modelinden (mikroskobik bileşenler arasındaki etkileşmeler gibi) başlayan istatistiksel termodinamiktir. Teoriler, büyük sayıdaki bileşenlerin ortalama istatistiksel davranışından termodinamik özelliklerini belirlemeyi geliştirmişlerdir. Bu noktada "Sayı ne kadar büyüktür?" sorusunu sormaya başka bir deyişle "Göz önüne alınan sistemin boyutu ne olmalıdır?" a gerek yoktur. Sistemin makroskobik davranışı göstermeye başladığı büyüklüğü genelde makroskobik sınır olarak adlandırılır. Çoğu analitik teori için makroskobik sınıra genişletmek sorun değildir. Genellikle denklemler N sabit sayıdaki parçacık için türetilmiştir. Sonra da makroskobik sınıra ulaşmak için N sonsuz limiti alınır veya N yeterince büyük seçilir. Dinamik problemlerde ise makroskobik limite ulaşmak için zaman t sonsuz limiti alınır veya t yeterince büyük seçilir. Bu zaman dilimi, sistemin dinamiği makroskobik dinamiği yansıtmaya başladığı zamana kadar genişletilmek zorundadır. Bazı durumlarda sırasının önemi olmadan her iki N ve t sonsuz limiti rahatlıkla alınabilir.

Moleküler Dinamik [2, 3] gibi bilgisayar simülasyonlarının gelişiyle, analitik teorilerin denklemlerini çözerken yaptıkları yaklaşımların doğruluğunu hızlı bir şekilde test etmek mümkün oldu. Önerilen bir model sistemin statik ve dinamik özellikleri bir bakıma bilgisayar deneyi gibi ölçülebildi. Sonuçlar daha sonra teorik tahminlerle karşılaştırıldı. Bu gibi simülasyonlarda termodinamik limite ulaşmak önemlidir. Moleküler Dinamik yöntemi bütün bir sistemi taklit edebilmek için icat edilmiş ve doğası gereği sonlu boyut ve çeşitli hileler ile sınırlandırılmıştır. Her güvenilir bilgisayar simülasyonu, prensipte sonlu boyutlu bazı etkileri hesaba katarak sonuca ulaşmaktadır. Teorik hesaplamalı ve deneysel çalışmalar, olayları ve kökenleri artan bir anlayışa yol açabilir. Bu nedenlerden dolayı Moleküler Dinamik Simülasyonu katı veya sıvı haldeki atomik sistemlerin yapı, termodinamik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi için çok kullanışlı bir yöntem olmaya devam etmektedir.

Tezin ikinci bölümünde incelenen Ag_3SI süperiyoniğinin değişik fazlardaki yapısı, genel etkileşme potansiyelleri açılanmıştır.

Üçüncü bölümde ise genel olarak Moleküler Dinamik Simülasyon yöntemi, incelenen transport ve termodinamik yöntemler hakkında bilgi verildi.

Sonuç bölümünde de elde edilen sonuçlar grafiklerle gösterilip tartışıldı.

1.1 Literatür Özeti

Bu tezde incelenen Ag_3SI molekülünün yapısı ilk defa 1965 yılında Reuter ve Harder tarafından 515 K de ilkel kübik $\beta - Ag_3SI$ fazından bcc $\alpha - Ag_3SI$ fazına geçtiğini belirtmişlerdir [4]. 1978 yılında Hoshino ve arkadaşları düşük sıcaklıkta (157K de) 2.dereceden faz geçişi yaptığı deneysel olarak C_P sabit basınçtaki özgül ısıdan elde edilmiştir [5]. Hoshino ve arkadaşları 1979 yılında $\gamma - Ag_3SI$ yapısı ve 519K de $\beta - \alpha$ 1. dereceden faz geçişi de C_P sabit basınçtaki özgül ısıdan ve yapıları X ışını saçılması deneylerinden bulunmuştur [6]. Ihara ve Suzuki 1985 yılında yılında AgI ve Ag_2S moleküllerinin parametrelerinden faydalanarak Vashishta-Rahman potansiyelinin [7] basit formunu kullanarak Ag_3SI molekülünün β ve α yapısı incelenmişler, kare ortalama yerdeğiştirmelerini, hız otokorelasyon fonksiyonlarını ve difüzyon katsayıları gibi özelliklerini incelemişlerdir [8]. 2001 yılında Hull ve arkadaşları ise nötron saçılması deneylerinden anti-perovskite süperiyonik iletken Ag_3SI molekülünün dört fazının kristal yapısı incelenmiş $G(r)$ toplam radyal dağılım fonksiyonu elde etmiştir [9]. Keen ve Hull Ag_3SI molekülünün $\gamma - \beta$ faz geçişinin yapısal davranışı incelenmiş sıcaklığa bağlı örgü parametresi elde etmişlerdir [10]. Matsunaga 2003 yılında AgI ve Ag_2S moleküllerinde yapılan çalışmalardan faydalanarak Vashishta Rahman potansiyel parametrelerini elde edip Moleküler Dinamik metodu ile sıvı ve α fazı incelenmiştir [11]. 2004 yılından Matsunaga ve Madden Vashishta-Rahman potansiyleni kullanarak α, β ve sıvı fazda yapısal ve transport özelliklerini araştırmışlardır [12]. Hull ve arkadaşları 2007 yılında Vahista Rahman potansiyeli kullanılarak Moleküler Dinamik metodu ile Ag_3SI molekülünün α^* ve β fazlarındaki radyal dağılım fonksiyonları ve kare ortalama yerdeğiştirmelerinden difüzyonları incelemişlerdir [13].

1.2 Tezin Amacı

Bu tezde Ag_3SI molekülününün tüm fazlarında geçerli olabilecek bir potansiyel fonksiyonu parametleri elde etmek amaçlanmıştır. Bu potansiyel fonksiyonu ile faz

geçişleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Erime öncesi α fazında literatürde gösterilen süperiyonik özelliği Moleküler Dinamik Simülasyon yöntemi ile bulunmak istenmiştir. Ayrıca statik ve termodinamik özelliklerinin tayini de amaçlar arasındadır.

1.3 Orijinal Katkı

Daha önce incelenmemiş yeni potansiyel parametleri önerilmiş olup, faz geçişlerinin ve süperiyonik fazın, ayrıca sistemin erime sıcaklığını sağlayan bu yeni parametreler de bulunabileceği gösterilmiştir.

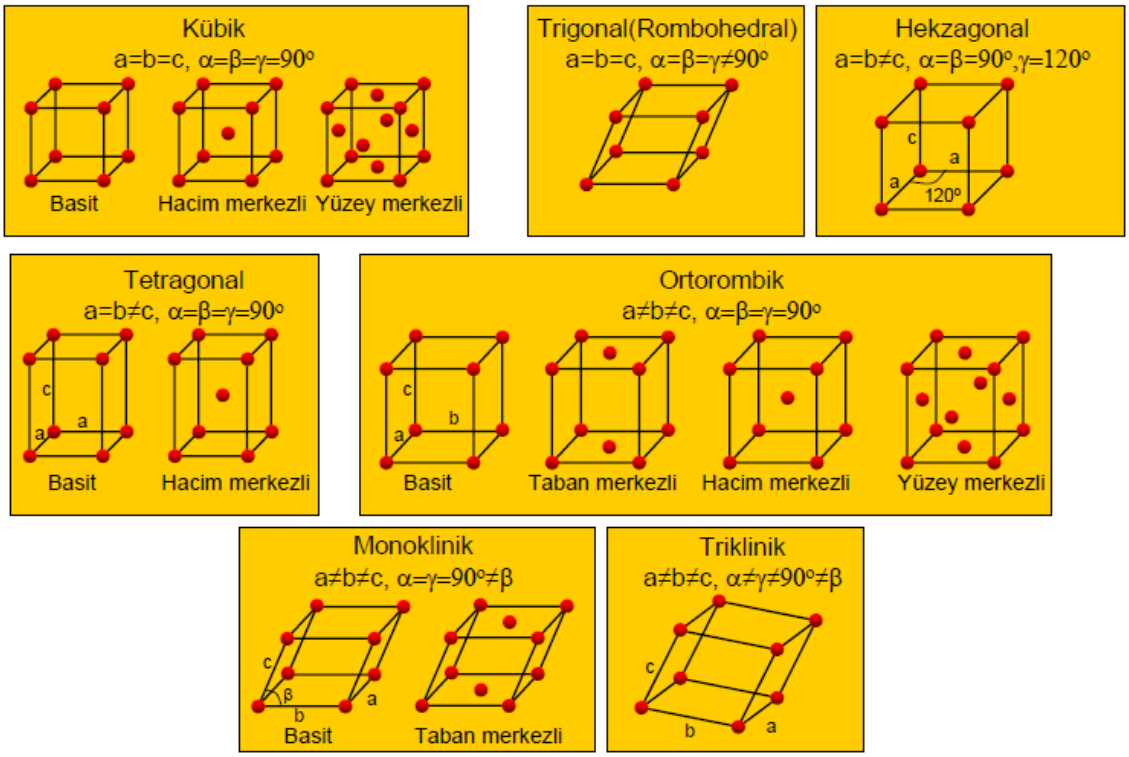
Benzer şekilde yeni parametreler ile Ag_3SI molekülünün erime öncesi γ, β ve α fazlarındaki yapıları, 1. ve 2. dereceden faz geçişleri aranmış olup radyal dağılım fonksiyonları, koordinasyon sayıları, özgül ısıları, Bulk modülü, kare ortalama yerdeğiştirmesi, difüzyon katsayıları ve hız otokorelasyon fonksiyonları literatürle karşılaştırılmış Grüneisen parametresi ve kayma akışkanlığı gibi statik ve dinamik özellikleri elde edilmiştir.

BÖLÜM 2

POTANSİYEL PARAMETRELERİ VE TERMODİNAMİK BÜYÜKLÜKLERİN HESABI

2.1 Kristal Yapı

MD simülasyonunda incelenecek malzemenin yapısı son derece önemlidir. Bir kristalde atomlar toplam potansiyel enerjilerini minimum yapacak şekilde dizilme eğilimindedirler. Mikroskobik boyutta ise etkileşen atomlar aralarında potansiyel enerjilerini minumun yapan R uzaklığında kararlı bir durum oluştururlar. Örneğin üç atom kenar uzunluğu R olan eşkenarın köşelerinde dengede iken dört atom düzgün dört yüzlünün köşelerinde dengededir. Ancak beş veya daha fazla atom çift birbirlerine eşit uzaklıkta dizilemezler. Dolayısla bazı atomlar birbirlerine yakın bazıları da uzak olacaklardır [14]. Atomlar değişik uzaklıklarda bir araya gelerek değişik yapılar oluştururlar. Bir kristalin genel olarak kafes yapısının belirtilmesi için üç uzunluk ve üç açıdan 6 adet değişen değişlenlere ihtiyaç vardır. Aşağıdaki Şekil 2.1'de 7 temel kristal yapının 14 kafes düzeni gösterilmiştir. 519 K'den daha yüksek sıcaklıklarda $a \sim 5.0$ Å örgü parametresine kübik birim hücreye sahip S^{2-} ve I^{-} iyonlarının 0,0,0 ve $1/2, 1/2, 1/2$ rastgele dağıldığı α fazını sergiler. Hull ve arkadaşları Ag_3SI molekülünü değişik sıcaklıklarda incelediklerinde farklı yapılar sergilendiklerini gözlemişler [9]. Öncelikle 156 K den düşük sıcaklıklarda R3 yapısında $\gamma - Ag_3SI$ fazında olup 527 K ye kadar da $\beta - Ag_3SI$ yapısı sergilemektedir. 829K ise artık Ag_3SI molekülü erimektedir. Bunun üzerine bu farklı yapılardaki atomların dizilişlerini anlamak için tüm olası durumların listelenip en yüksek olasılığa sahip dizilişleri seçmişlerdir [14].



Şekil 2. 1 Temel kristal yapılarının 14 Bravais Kafes düzeni

Çizelge 2. 1 Ag_3SI için üç ayrı fazdaki kristal yapıları

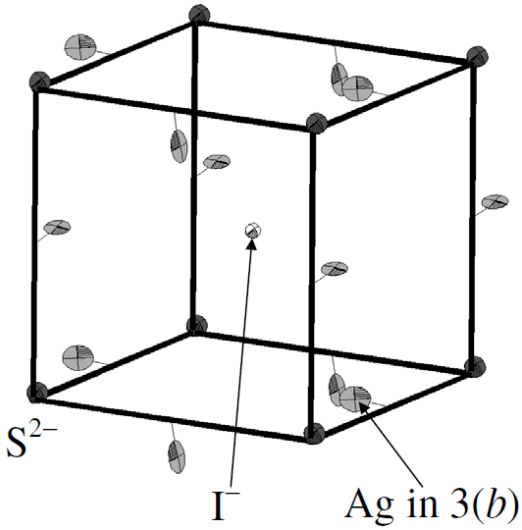
Faz	Sıcaklık K	Yapı	Uzay Grubu
γ	<156	R3	γ
β	156-527	$Pm\bar{3}m$	β
α	527-829	Im3m	α
Sıvı	>829		

2.1.1 Gama Ag_3SI Fazı

Daha önce yapılan kırınım deneylerinde $\gamma - Ag_3SI$ molekülünün 157K den düşük sıcaklıklarda rombohedral yapısında olduğu anlaşılmıştır. Bu yapı yüzey merkezli yapıya çok yakın olup sadece $89.92(2)° < \gamma < 90.02(2)°$ açısında bir kayma söz konusudur. Zaten bu nedenle $\gamma - Ag_3SI$ ile $\beta - Ag_3SI$ yapısına oldukça benzerdir. $\gamma - Ag_3SI$ nin yapı parametleri Çizelge 2.2'de verilmiş olup kristal yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 2 $\gamma - Ag_3SI$ nın 10K sıcaklıktaki yapı parametreleri [9]

Uzay grubu	R3
Örgü parametreleri	$a = b = c = 4.86728(2)$ Å $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
I^- x, x, x 1(a)	$x = 1/2$
S^{2-} x, x, x 1(a)	$x = 0.0319(5)$
Ag^+ x, y, z 3(b)	$x = 0.5300(5)$ $y = 0.8895(4)$ $z = 0.0175(6)$



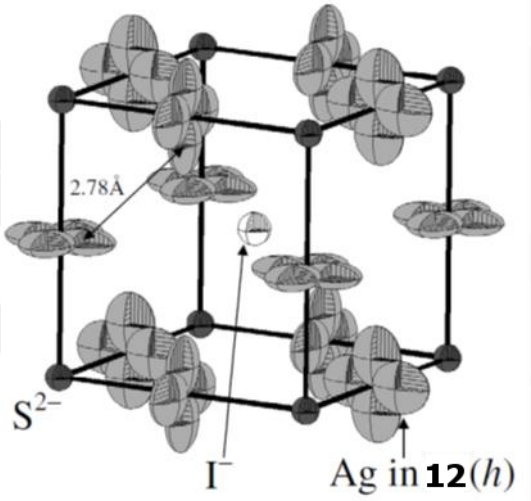
Şekil 2. 2 10 K için $\gamma - Ag_3SI$ yapısı [9]

2.1.2 Beta Ag_3SI Fazı

157 K den sonra üç Ag^+ iyonu artık γ fazındaki gibi x,y,z konumlarında değil de Çizelge 2.3 belirtilen yeni konumlarında her 12 olası yerden üçünde bulunurlar.

Çizelge 2. 3 $\beta-Ag_3SI$ yapısının 296K sıcaklıkla parametreleri [9]

Uzay grubu	$Pm\bar{3}m$
Örgü parametreleri	$a = 4.89727(3)$ Å
I^- x,x,x 1(b)	$x = 1/2$
S^{2-} x,x,x 1(a)	$x = 0.0$
Ag^+ x,y,z 12(h)	$x = 0.0986(6)$ $y = 0.5$ $z = 0.0$



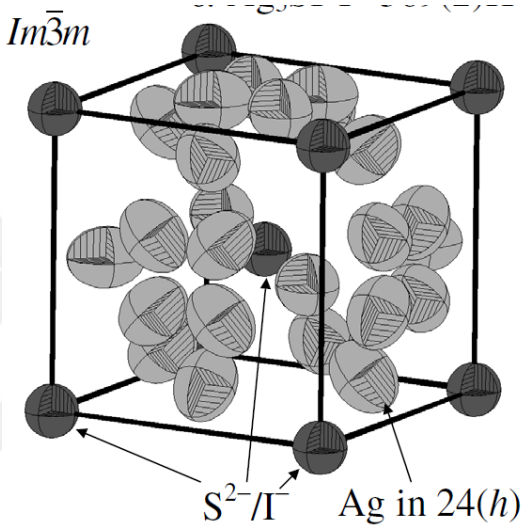
Şekil 2. 3 297 K için $\beta - Ag_3SI$ yapısı [9]

2.1.3 Alfa Ag_3SI Fazı

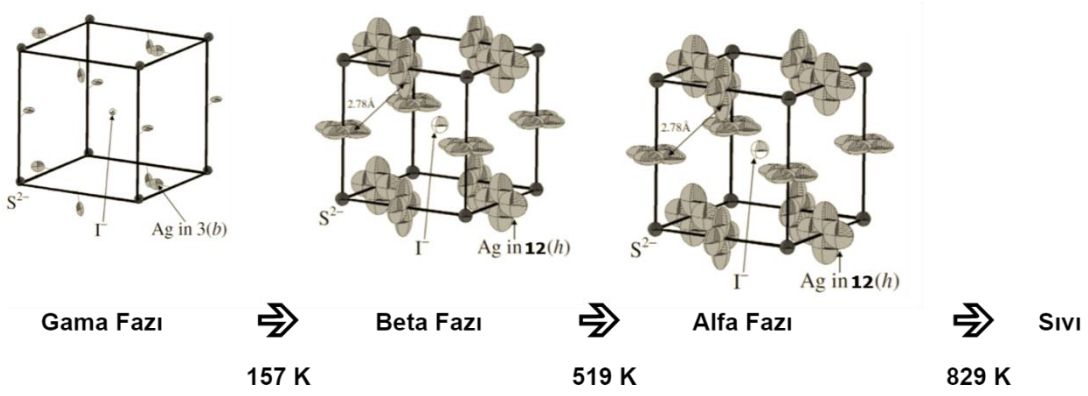
Hull ve arkadaşlarının yaptığı deneysel çalışmalarının sonucu 527 K'den itibaren $\alpha - Ag_3SI$ süperiyonik fazda olduğu ve hücre sabiti 4.97Å civarında olduğu gözlenmiştir. $Im\bar{3}m$ uzay grubunda iki S^{2-}, I^- katyonu hücrenin 0,0,0 ve ½, ½, ½ konumlarını rastgele bir şekilde işgal ettikleri Ag^+ iyonlarının ise en olası yerleri yaklaşık 3/8 oranla rastgele trigonal düzende dağılmış olmaları gerektiği belirlenmiştir [9]. $\alpha - Ag_3SI$ süperiyonik fazının yapı parametreleri Çizelge 2.4 te, kristal yapısı Şekil 2.4 te verilmektedir.

Çizelge 2. 4 $\alpha - Ag_3SI$ yapısının 569K sıcaklıkla parametreleri [9]

Uzay grubu	$Im\bar{3}m$
Örgü parametreleri	$a = 4.97727(14)$ Å
S^{2-}/I^{-} 0,0,0 2(a)	
S^{2-} x,x,x 1(a)	$x = 0.0$
Ag^{-} $x,x,0$ 24(h)	$x = 0.375(2)$



Şekil 2. 4 569 K için $\alpha - Ag_3SI$ yapısı [9]



Şekil 2. 5 Ag_3SI yapısının sıcaklıkla faz değişimleri

2.2 Atomlararası Etkileşme Potansiyeli

Uzayın belirli bir bölgesinde atomların konumlarından sistemin potansiyel enerjisini tarif eden matematiksel fonksiyona etkileşme potansiyeli denir. Atomlararası potansiyeller

fizikte, kimyada, moleküler biyolojide geniş bir kullanım alanı içinde sıkça kullanılır ve malzemenin yapısal, elektriksel ve termodinamik özelliklerinin hesaplanmasında kolaylık sağlar. Atomlararası potansiyel herhangi bir t anında atomların konumlarına bağlı fonksiyonun seri açılımı şeklinde yazılabilir. Bu durumda sistemin toplam enerjisi

$$U(\vec{r}) = \sum_{i}^{N} U_1(\vec{r}_i) + \sum_{i,j}^{N} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k}^{N} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \cdots \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada U_1 tek cisim, U_2 iki cisim ve U_3 üç cisim terimi, sistemin toplam atom sayısı *N* ve $\vec{r}_i$ atomun konumudur. Çiftli potansiyel bir atom çifti için yazılır ve o zaman iki cisim potansiyel terimi 1/2 ile çarpılmalıdır. Aksi takdirde iki atom arasındaki etkileşme aynı çiftler için iki defa hesaplanmış olur. Benzer olarak üç cisim potansiyel terimi de 1/6 ile çarpılmalıdır. Ya da iki cisim toplamında *i<j*, üç cisim toplamında *i<j<k* sınırlaması getirilirse toplam doğru hesaplanmış olur. Bu durumda sistemin iki cisim terimi $\sum_{i,j}^{N} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j))$, $U_2(\vec{r}_{ij})$ etkin çift potansiyellerin toplamı gibi yazılabilir.

$$\sum_{i,j}^{N} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j}^{N} U_2(\vec{r}_{ij}) \quad (2.2)$$

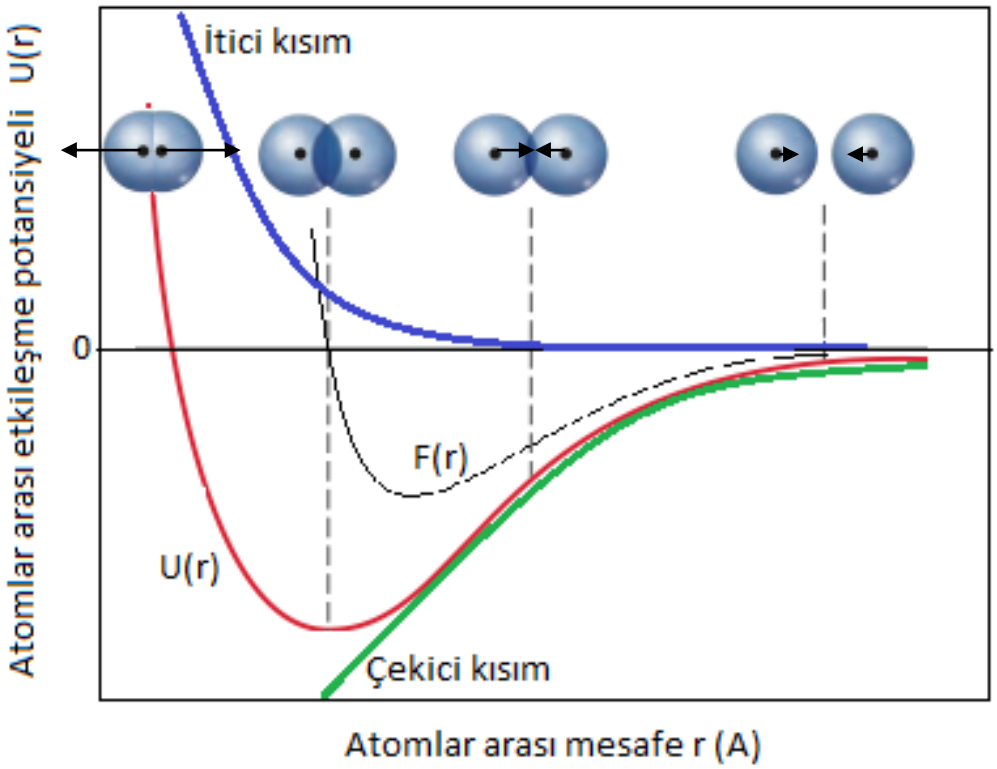
Burada $\vec{r}_{ij}$, *i* ve *j* atomlarının arasındaki mesafedir. Tek cisim potansiyel terimi, eğer atom bir dış elektrik alanı içinde ise anlamlıdır. Dış elektrik alan yokluğunda bu terim sıfırdır. Dış elektrik alan yokluğunda potansiyel atomların mutlak konumlarına değil, bağıl konumlarına bağlıdır. Bu bağıl konum $r_{ij} = \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|$ ile ifade edilir. Potansiyel fonksiyonu tekrar bu şekilde yazılabilir.

$$U(\vec{r}) = \sum_{i<j}^{N} U_2(\vec{r}_{ij}) + \sum_{i,j,k}^{N} U_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \vec{\theta}_{ijk}) + \cdots \quad (2.3)$$

Burada $\vec{\theta}_{ijk}$ üç atom tarafından yapılan iki bağ arasındaki açıyı ifade eder. Eğer terimlerin mertebesi ikiden daha büyükse çok cisim problemi olarak adlandırılır. Üç cisim ve daha yukarı potansiyel terimlerinin hesaplaması zahmetli bir iş olduğundan Ag_3SI gibi süperiyonik katıların Moleküler Dinamik Simülasyonunda etkin çiftli potansiyel terimi

kullanılacaktır. Temelde, ifadedeki toplamlar tüm atomlar üzerinden alınır. Eğer atomlar arası potansiyelin menzili sonlu ise potansiyel belli bir değerde sıfıra eşit demektir ve o zaman toplam bu r_{cutoff} değerinde kesilmelidir. Bu r_{cutoff} değerinde potansiyel ve potansiyelin türevi tanımlı olmalıdır yani yumuşak bir şekilde potansiyel sürekli kılınmalıdır. Uzun mesafeler için bu r_{cutoff} değeri yaklaşık olarak 10A° civarındadır. Moleküler simülasyonlarında bu değer genellikle simülasyon kutusunun yarı uzunluğunda alınır. Çok uzun menzilli potansiyeller için bu toplamlar Ewald kuralı kullanılarak başarılı ve hızlı bir şekilde gerçekleştirilir. Klasik atomlararası potansiyeller sistemi tam anlamıyla ifade etmekte zorlanır. Bazı durumlarda kuantum hesaplamaları gerekebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi bu kısıtlamayı kaldırmak için kullanılır.

Tipik bir çiftli potalsiyel Şekil 2.6 daki gibidir. Orijinde bulunan bir atom ile potansiyel fonksiyonunun minimumunda bulunan bir atom arasındaki etkileşme potansiyelini konuma bağlı olarak göstermektedir. İkinci atomun ne kadar uzakta duracağını belirleyen potansiyelin minimumunun yeridir, çünkü burada ikinci atoma etkiyen kuvvet sıfırdır. Minimumun sağında kuvvet negatif yönde, sol tarafında ise pozitif yöndedir. Bu da potansiyel fonksiyonu ile kuvvet arasındaki bir ilişkinin olmasını gerektirir. Bu ilişki $\vec{F} = -dU/dr$ ile ifade edilir. Yani *i.* atom üzerindeki kuvveti bulmak için diğer atomlara olan konumları üzerinden üç boyutlu türev (gradyan) alınmalıdır $\vec{F} = -\vec{\nabla}_{r_i} U(\vec{r})$.



Şekil 2.6 Tipik bir atomlar arası etkileşme potansiyeli ve kuvvetin konuma bağlılığı

2.2.1 Atomlar arası potansiyellerin sınıflandırılması ve çiftli potansiyeller

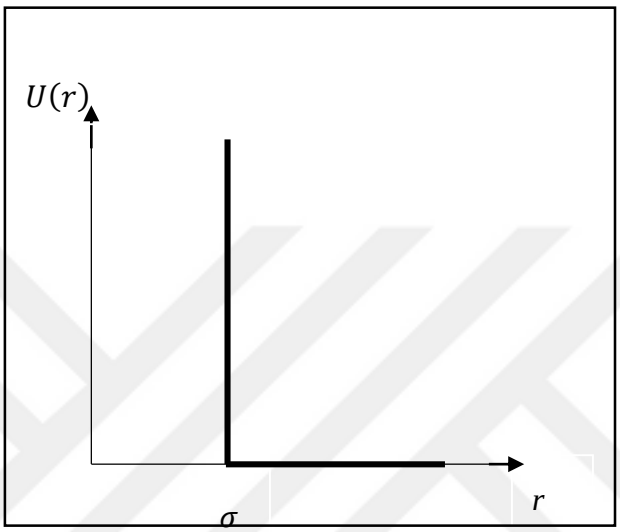
Doğadaki doğru atomlararası etkileşmeler doğası quantum mekanikseldir. Tüm elektronlar ve çekirdekler için gerçek etkileşmeleri tarif eden Schrödinger denklemi veya Dirac denklemi ile tanımlanan analitik fonksiyonel formdan başka bir yol yoktur. Bu nedenle tüm analitik atomlararası potansiyel tariflerinde yaklaşıklıklar yapılması kaçınılmazdır. Bundan dolayıdır ki atomlararası potansiyeller farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri açıklama gereksinimlerden dolayı değişik şekillerde tanımlanmışlardır. Moleküler Dinamik ve Monte Carlo yöntemlerinde etkileşme potansiyellerinin analitik formunun kullanılması çok elverişlidir.

En basit atomlararası etkileşme potansiyeli çiftli potansiyellerdir. Bu tür potansiyeller atom konumları r nin basit bir analitik fonksiyonu şeklinde ifade edilirler ve birkaç tane ayarlanabilir pararametreye sahiptirler. Katı ve sıvıların fiziksel özelliklerinin incelenmesinde sıkça kullanılan analitik çiftli potansiyellerin bazıları aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

2.2.1.1 Katı küre potansiyeli

Katı küre potansiyeli modelinde atomlar katı küreler gibi düşünülür. Katı küreler içi içe giremeyeceği için temas durumunda sonsuz itici bir terime sahip olan ve temas kesildikten sonra da etkileşmenin sıfır olduğu bir potansiyel modelidir.

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \tag{2.4}$$



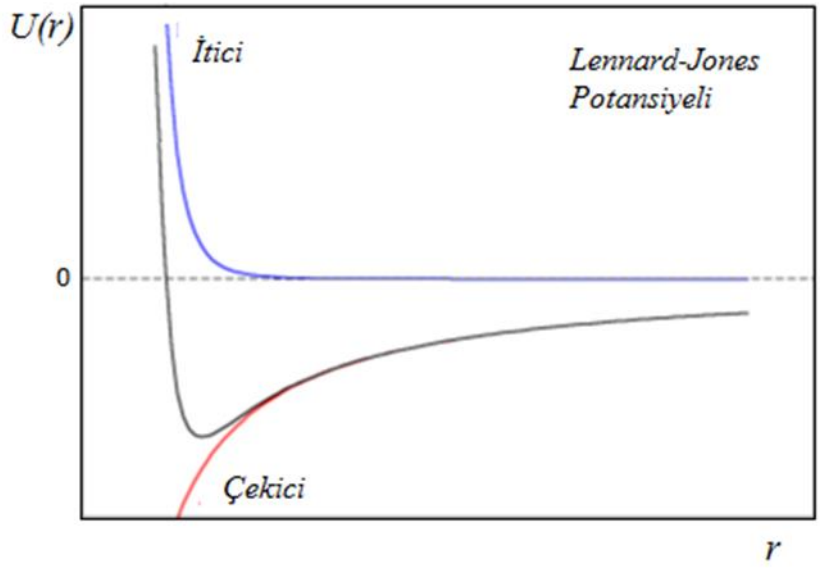
Şekil 2.7 Katı küre Potansiyeli

Burada σ, temas durumunda küre merkezleri arasındaki mesafedir yani kürelerin yarıçaplarının toplamına eşittir. Bu potansiyel modeli sıvı halde yapılan bilgisayar simülasyonlarında tatmin edici sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni, sıvıların kısa mesafelerde atomlar arasında şiddetli itici etkileşmeye ve uzun mesafelerde ise çok zayıf çekici etkileşmeye sahip olmasıdır. Sistemden sisteme değişen gereksinimlere göre katı küre potansiyel modeli değişik formlarda çekici kısma terimler ilave edilerek adım adım iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bunlara örnek katı küre kuyu potansiyelleridir.

2.2.1.2 Lennard-Jones Potansiyeli

Bu potansiyel modeli 12-6 potansiyeli olarak bilinir. Bu potansiyel ilk önce gazlar için kullanılmış ve daha sonra farklı sistemlere uygulanmıştır. Potansiyel fonksiyonu

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{2.5}$$



Şekil 2.8 Lennard-Jones Potansiyeli

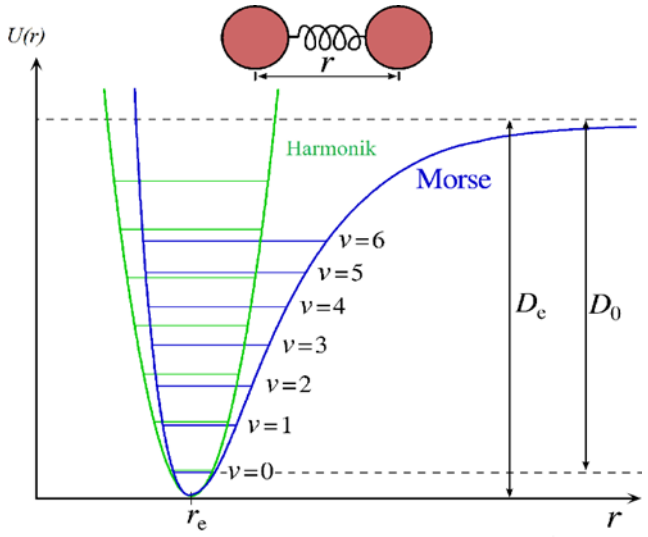
şeklinde ifade edilir. Potansiyeldeki birinci terim itici etkileşmeyi ifade eder. Şekil 2.8'de dikkat edilirse katı küreler potansiyelindeki itici ve çekici kısımlar sürekli hale getirilmiştir. Bu da atomların birbirine yeterince yaklaşıp elektron bulutlarının üst üste binmesine imkân verir. Eğer atomlar çok yaklaşacak olursa bu sefer Pauli dışarlama ilkesi devreye girip kuvvetli bir itici etkileşme oluşur ve atomların çok fazla yaklaşılmasına izin vermez. Bu elektron bulutlarının üst üste binmesi sistemin toplam enerjisini arttırır. Bunun nedeni Pauli dışarlama ilkesinin aynı kuantum sayılarına sahip elektronları aynı yerde tutmamasıdır. Eğer dolu yörüngelerdeki elektronlar birbirini örtecek olursa o zaman bazı elektronlar daha yüksek enerjili yerleri işgal ederler ve sistemin de enerjisi artmış olur. Bu da itici etkileşmeye yardımcı olur.

Potansiyeldeki ikinci terim ise çekici etkileşmeyi ifade eder. Bu çekici terim ani olarak indüklenen zayıf dipol etkileşmeleri içerir van der Waals terimi olarak bilinir.

2.2.1.3 Morse Potansiyeli

Bir başka sıkça kullanılan çiftli potansiyel Morse potansiyelidir. Bu potansiyel fonksiyonu iki atomlu moleküllerin enerji seviyelerini belirlemek için tasarlanmıştır. Morse potensiyeli iki exponansiyel terimin toplamı şeklinde yazılmıştır.

$$U(r) = D_e\left(e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}\right) \tag{2.6}$$



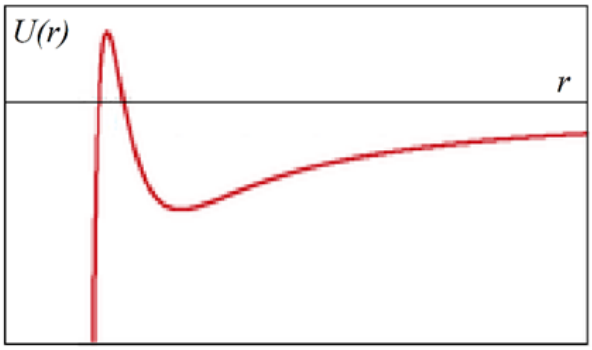
Şekil 2.9 Morse Potansiyeli

Burada D_e denge durumundaki kuyu derinliğidir (bağ enerjisi) ve r_e bağ uzunluğunu (minimum enerjinin yeri) temsil eder. $a = \sqrt{k_e/2D_e}$, k_e minimumdaki kuvvet sabitidir. Schrödinger denkleminin analitik çözümü mevcuttur. Lennard-Jones potansiyelinden daha hızlı bozunur ve r_{cutoff} problemi yoktur. Ancak, kısa mesafelerde potansiyel düşük bir sabit değere gittiği ve uzun menzilde üstel davranış gerçekçi coulomb davranışından uzak kaldığından dolayı gerçekçi değildir. Bütün bu olumsuzluklara rağmen Morse potansiyeli katıların titreşim seviyelerini tarif etmekte başarılıdır. Bu nedenle Morse potansiyeli katıların moleküler titreşim çalışmalarında sıkça kullanılır. Başka yerlerde nadiren kullanılmasına rağmen daha modern potansiyellerin oluşturulmasına esin kaynağı olmuştur. Şekil 2.9 da Morse potansiyeli ve Harmonik potansiyel karşılaştırıldığında Morse potansiyelinin harmonik olmayan titreşimlerden dolayı simetrik olmadığı görülür. Bu simetrinin olmaması malzemenin genleşebileceği anlamına gelir. Yani harmonik potansiyele sahip bir sistem genleşmez.

2.2.1.4 Buckingham Potansiyeli

Buckingham potansiyeli Lennard-Jones potansiyelinin düzeltilmiş halidir. Lennard-Jones potansiyelindeki r^{-12} itici terimi deneyimlerden elde edilmiştir. Bu terimin yerine daha fiziksel temellere dayanan bir hesaplama gerekmektedir. Buckingham potansiyelindeki exponansiyel terim, kısa mesafelerde kapalı kabuk elektronlarının üst üste binmesinden doğan çok şiddetli itmeyi ifade eder. r^{-6} terimi çekici dipol-dipol etkileşmelerini dahil eder. Bu yaklaşım daha fizikseldir.

$$U(r) = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6} \tag{2.7}$$



Şekil 2.10 Buckingham Potansiyeli

Burada *A*, *B*,ve *C* sabitlerdir. Çok kısa etkileşme mesafelerinde üstel terim bir sabite gitmekte fakat r^{-6} terimi ise ıraksamaktadır. Bu özellik çok kısa mesafelerde problem oluşturmaktadır. Bu problemi aşmanın yolu potansiyel fonksiyonunu iki parça halinde yazmaktan geçer. Buckingham potansiyeli bilgisayar simülasyonlarında sıkça kullanılmasına rağmen Lennard-Jones potansiyeli ondan dört kat daha çabuk yakınsar.

2.2.1.5 Vashishta-Rahman Potansiyeli

Bu çalışmada kullanılmış olan Vashishta-Rahman potansiyeli 1978 yılında Vashishta ve Rahman tarafından önerilmiştir. Vashishta ve Rahman AgI süperiyonik sistemin difuzif davranışını moleküler dinamik yöntemiyle tarif etmeye çalışmış ve iyi sayılabilecek sonuçlar elde etmiştir [7]. Onların önerdiği çiftli potansiyeldeki tüm terimler fiziksel anlam taşımaktadır. Potansiyelin analitik formu bu şekilde verilmektedir.

$$V_{ij}(r) = \frac{A_{ij}\left(\sigma_i + \sigma_j\right)^n}{r^n} + \frac{Z_i Z_j e^2}{r} - \frac{1}{2}\left(\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2\right)\frac{e^2}{r^4} - \frac{W_{ij}}{r^6} \quad (2.8)$$

Bağların doğasında elektronegativiteler rol oynamaktadır. Ne kadar büyük ise o kadar bağ yapma eğiliminde olurlar. Büyük elektronegativite farkı ionik bağ, orta seviye elektronegativite farkı polar kovalent bağ ve düşük elektronegativite farkı kovalent bağlanmaya karşılık gelir. Bu nedenle kovalent bağ yapma eğilimli sistemleri tarif etmesi açısından bu potansiyel başarılı olmuştur. Potansiyelin oluşturulması Pauling in önerisinden esinlenilmiştir. Pauling'e göre;

- Vakum içindeki bir iyon sabit bir yarıçapa sahip olamaz.
- Katyonlarla sarılmış anyonların sayısı yarıçap oranlarının fonksiyonudur.
- Kristallerde atomlararası mesafe ionik yarıçapların toplamıdır.

Yani kristallerin kararlı olması iyonların temas edecek kadar yakın olmasını gerektirir.

İfadedeki ilk terim Pauling'in önerileri doğrultusunda yazılmıştır. Buradaki Aij ve σ_{ij} itici etkileşmenin sertliğini, şiddetini ayarlar. Anyon-anyon ve anyon-katyon mesafeleri kristallerin yapısının belirlenmesinde etkin rol oynar. Bu yüzden kristallerin yapısı incelenerek anyon-anyon ve anyon-katyon mesafelerinden anyon ve katyon iyonik yarıçapları aşağıda verilen bağıntılardan kolayca hesaplanabilir.

σ+ + σ- = katyon ile anyonun en yakın komşu uzaklığı

σ- + σ- = anyon ile anyonun en yakın komşu uzaklığı

İkinci terim Coulomb etkileşmesini ifade eder. Tam yük yerine etkin yük kullanılması kovelentliliği karakterize eder veya iyonların kutuplanma etkilerini kısmen dahil etmiş olur. Üçüncü terim yük ile indüklenmiş dipol arasındaki çekici etkileşmeyi potansiyele dahil eder. Bunu şu şekilde açıklamak mümkündür. Örneğin bir katyonu bir moleküle yaklaştırdığımız zaman, molekülün elektronegatifliği yüksekse molekülün elekton dağılımı bozulur ve molekülün elektronları katyona doğru meyil eder yani katyon molekül ile bağ yapma eğilimine girer. Bunun sonucunda molekül etkilenme yolu ile kutuplanmış olur yani indüklenmiş dipol haline gelir. Katılarda bu etki ihmal edilebilir çünkü katıların simetrisinden dolayı indüklenmiş dipol momentler birbirleri hemen hemen yok eder ve bu terim yaklaşık olarak sıfır alınabilir.

Son terim van der Waals zayıf etkileşme terimi olarak bilinir. Bu terimde çekici niteliktedir. Polar moleküllere sahip olmayan sistemlerde kalıcı dipol momentler olmamasına rağmen moleküller birbirlerini etkilemektedir. Bu etkileşme atomların elektronlarının titreşmesi sonucunda anlık olarak dipol oluşur, bu dipol diğer atom veya molekülü etkileyerek kısa süreli de olsa kutuplanmasına neden olur. Oluşan iki dipol birbirleri ile etkileşirler. Bir dipolün yerindeki bir değişiklik diğer dipolün elektron dağılımını etkiler ve yeniden anlık indüklenmiş dipoller arasında etkileşme olur. Bunun sonucunda indüklenmiş dipol ile indüklenmiş dipol etkileşmeleri git gide [15]. Etkileşen moleküllerin elektronlarının hareketleri arasında bir ilişki vardır. Yani bir molekülün elektronları ne tarafa meyil ederse diğer molekülün de elektronları o tarafa meyil eder. Bu elektron hareketi ilişkisi sonucu van der Waal etkileşmesi oluşur [16]. Literatürde AgI ve Ag_2S gibi süper iyonik sistemlerin incelenmesinde Vashistha-Rahman potansiyeli kullanılmış ve iyi sonuçlar vermiştir [7] [17] [18]. Potansiyelin bu özelliklerinden dolayı tezde Ag_3SI süperiyonik sisteminin incelenmesinde Vashishta Rahman etkin çiftli potansiyelini kullandık.

2.2.1.6 Potansiyel parametrelerinin belirlenmesi

Bu kısımda çiftli potansiyellerin parametrelerinin ayarlanmasında kullanılan temel yöntemler açıklanacaktır. Atomlararası potansiyellerin kullanılmasındaki en büyük zorluk, ele aldığınız sistemin fiziksel özelliklerini optimum tarif edebilecek parametreleri hesaplamaktır. Bu hesaplama genelde deneysel verilerden elde edilen fiziksel büyüklükleri verecek şekilde ayarlamaktan geçer. Örneğin, potansiyel fonksiyonu toplam enerjiyi sistemin denge durumundaki örgü sabitinde minimum kılmalıdır. Hatta ve hatta sistemin bilinen atom konumları sabit tutulup o yapı için inilebilecek minimum değeri veren parametreler aranır.

$$\left.\frac{dE(a)}{da}\right|_{r=a_0} = 0 \qquad (2.9)$$

Bu çalışmada potansityel parametreleri E kohezif enerjisinin r'ye göre türevinin a_0 örgü sabiti değerinde sabit olacak şekilde fit edilmiştir.

$$\left.\frac{d^2E(a)}{da^2}\right|_{r=a_0} \propto \frac{1}{VK_T}\left(\frac{dV}{da}\right)^2 \quad (2.10)$$

Eğer literatürde Ag_3SI sisteminin K_T sıkışabilirliği ile ilgili çalışmalar olsaydı Denklem (2.10) daki gibi kohezif enerjinin r'ye göre ikinci türevinin a_0 örgü sabitindeki değerinden de fit edebilirdik.

Bundan başka bir katının belirleyici özelliklerinden olan kohezif enerjiyi deneysel değerlere yakın verecek parametreler seçilebilir. Ayrıca katının termodinamik ve elastik özellikleri olan ısı kapasitesi ve bulk modülünü yine deneysel değerlere yakın verecek parametreler bulunmalıdır. Çoğu zaman herhangi bir fiziksel büyüklüğe fit ettiğiniz parametreler başka bir fiziksel büyüklüğü doğru vermeyebilir. Bu durumda parametreleri her iki fiziksel büyüklüğü nispetten verecek şekilde belirlemeniz gerekir. Vashishta-Rahman 1978 de yaptığı çalışmada AgI sistemi için potansiyel parametrelerini Kohezif enerjiye ve sıkışabilirliğe fit etmiştir. [7]

Vashistha-Rahman etkin çiftli potansiyeli literatürde birçok farklı potansiyel parametreleri ile Ag_3SI sisteminin yapısını tarif etmekte kullanılmıştır. İyonik iletkenlik dışında herhangi bir termodinamik büyüklük hesaplanmamıştır. Bu tezde, Ag_3SI için hem yapı, hem termodinamik hem de faz geçişlerini veren yeni potansiyel parametrelerinin kullanılması bir ilktir.

Öncelikle ele aldığımız sistemin yapısı değerlendirilmiştir. İlk önce yapının değerlendirilmesi şu nedenden dolayıdır. Moleküler dinamik yöntemi temelde Newton yasalarını kullanarak hesap yapar. Kuvvet ise atomlar arasındaki potansiyel fonksiyonundan elde edilir. Termodinamik ve istatistik kuralları kullanarak istediğiniz şartlarda hesap yapabilirsiniz. Önerdiğiniz etkileşme potansiyeli düşük sıcaklıklarda sistemin daha önceden bilinen kristal yapısını vermelidir. Eğer potansiyel parametrelerini doğru belirlediyseniz, t=0 da verdiğiniz atom konumlarından başlayarak yapılan simülasyon sonucunda belli bir t süresinde sistem dengeye ulaşır ve sizin istediğiniz sıcaklıktaki daha önceden bilinen yapıya ulaşabilirsiniz. Aksi takdirde verdiğiniz potansiyel parametrelerine göre sistem dengeye başka bir yapı ile ulaşmış olur. Bu nedenle atomların nerede dengeye geleceğine potansiyel karar vermektedir. Eğer istenilen yapıya ulaştıysanız veya yaklaştıysanız şimdi yapılacak şey bu

parametrelerle uygun simülasyon yöntemi seçerek sistemin bilinen sıcaklıkta eriyip erimediğini kontrol etmektir. Bundan sonra da sistemi karakterize eden fiziksel büyüklükleri hesaplamak potansiyel parametrelerinizin güvenilirliğini arttıracaktır. Potansiyel parametrelerini belirlerken tezde izlediğimiz yol kısaca yukarıda anlatılanlar gibidir. Tabii ki Moleküler dinamik simülasyonunu düşük sıcaklıkta yapmak güvenilir değildir ama yine de sistem hakkında bilgi verir. Çünkü düşük sıcaklıklarda kuvantum etkileri daha baskındır. Bu sıcaklıklarda ab-initio moleküler dinamik yapmak daha doğru olur.

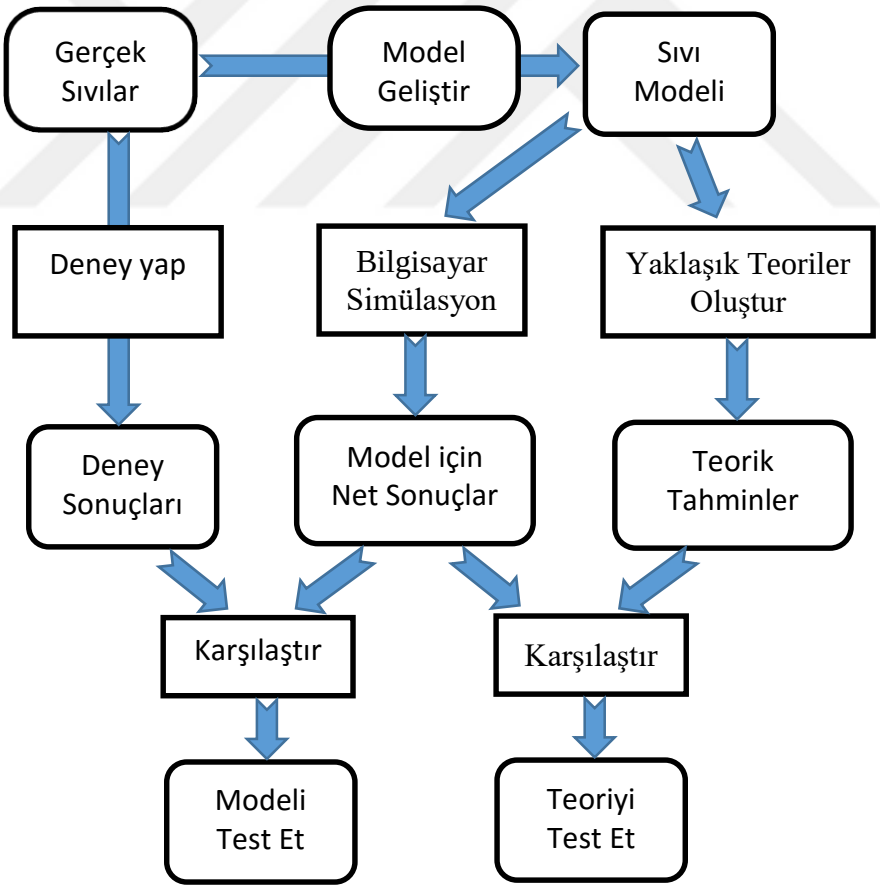
BÖLÜM 3

MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON

Moleküler Dinamik (MD) simülasyon atomik seviyedeki moleküllerin davranışlarıyla deneysel ölçülebilen büyüklükler arasında vazgeçilmez bir köprü oluşturmaktadır. Bilgisayarların hesaplama yeteneklerinin güçlenmesiyle daha büyük ve karmaşık sistemlerin incelenmesinde de kullanılması mümkün olmuştur. Aynı zamanda karmaşıklık ve deney maliyetleri simülasyon yapmayı çok daha gerekli kılmıştır. Simülasyon sonuçları genellikler deney için ilginç yönelimler önerirken deney sonuçlarını yorumlamada yardımcı olmaya devam etmektedir. Moleküler Dinamik ve Monte Carlo simülasyonun hedefi birçok mikroskobik konfigürasayondan (konum ve hızlar) belirli bir durumdaki makroskobik termodinamik bir sistemin özelliklerinin hesaplanmasıdır. Bu iki simülasyon durumları elde ediş metodları açısından ayırışırlar. MC tamamiyle rastgele bir düzeni temel alan bir algoritma kullanırken MC rastgele olmayan belirleyici bir yöntem kullanmaktadır. İlgilenilen termodinamik sistemin makroskobik seviyede benzeri olan parçacıklardan oluşmuş büyük sayıda sisteme topluluk denir. MD simülasyonunda belirli toplulukta konfigürasyonlar bir yüzey veya başka bir parçacığın oluşturduğu potansiyel alanında klasik parçacıkların (atom veya molekül) hareket denklemlerinin çözümlemesiyle üretilirler. MC simülasyonunda ise yeni konfigürasyonlar moleküllerin konumlarındaki sistemi arzu edilen termodinamik topluluğa götüren rastgele değişikliklerin kabul edilmesiyle üretilirler.

Bir sistemin deneysel olarak elde edilen yoğunluk ρ, kimyasal potansiyel μ, kayma akışkanlığı η, ısı kapasitesi C_v, difüzyon katsayısı D ve yapı faktörü $S(k)$ gibi özellikleri durum fonksiyonlarıdır. Sistemin termodinamik durumuna bağlı bu özellikler sıcaklık T,

basınç P, hacim V ve parçacık sayısı N gibi değişkenlere bağılıdır. MC ve MD simülasyonlarında konfigürasyonlar sistemin mekanik(mikroskobik) durumunu belirler. İstatistik mekanik, termodinamik durumlar ile mekanik durumlar arasındaki bağlantıyı sağlar. Basitçe eğer zamanın bir fonksiyonu olarak moleküllerin bir grubunun pozisyonlarını biliniyorsa sistemin termodinamik özelliklerini hakkında herşey bilinebilir. Bunun anlamı, P, μ, S entropi, E iç enerji ve faz dengesi gibi özellikleri konfigürasyon bilgisinden hesaplanabilir. Ayrıca zamanın bir fonksiyonu olarak moleküllerin bir grubunun konumları ve hızları biliniyorsa sistemin dinamik özelliklerini (transport katsayıları, difüzyon, spektroskobik özellikleri ve tepki zamanı gibi) hakkında herşey de iyi bir şekilde tanımlanabilir. Bu durumlar için parçacıkların biribirleriyle ve çevreleri ile nasıl etkileştiklerini örneğin etkileşme U potansiyel enerjisinin bilindiği kabulünü yapmalıyız.



Şekil 3.1 Deney, teori ve simülasyon arasıdaki ilişki [19]

MD ve MC simülasyonlarının hedefi, ilgilenilen termodinamik sistemin mikroskobik sevilerinin eşdeğerleri ile büyük sayıdaki konfigürasyonlar üretmektir. Bu şekilde ilgilenilen sistemin termodinamik ve dinamik özellikleri bu konfigürasyonlardan çıkartarak termodinamik özellikleri veren sistemin mikroskobik davranışını anlamaya çalışmaktır [20].

V hacmi içerisindeki N tane atomun dinamiklerini anlamaya çalışalım. Atomların dizilişlerini herhangi bir zamanda belirlemek için 3N adet konum ve 3N adet hızı bilmeliyiz. Sistemin durumunu ayrıntılı bir şekilde tanımlamak için toplam kinetik enerji ve toplam potansite enerjiye ihtiyaç vardır. Sistemin toplam kinetik enerjisi,

$$K = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2 \tag{3.1}$$

ile verilir. Burada m_i i. konumdaki atomun kütlesidir. Potansiye enerji de

$$U = U(r_1, \dots, r_{3N}) \tag{3.2}$$

dir. Eğer sistemi temsil edecek bir etkileşme potansiyeli biliyorsak bir t anında parçacıkların birbirlerine uyguladıkları kuvvet

$$\vec{F} = -\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}}\hat{r}_{ij} \tag{3.3}$$

şeklinde yazılırsa Newton hareket yasalarından,

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} \frac{\vec{F}_{ij}}{m} \tag{3.4}$$

sistemi oluşturan parçacıkların konum ve hızları elde edilebilir. Verlet algoritması yardımıyla bir sonraki t anındaki konumları elde edilebilir [21, 22]. Verlet hız algoritması, t anındaki büyüklüklerden t+Δt anındaki büyüklükleri bulmayı hedefler. Bu algoritmaya göre konum, hız ve ivmeler aşağıdaki bağıntılar kullanılarak hesaplanır.

$$\vec{r}(t+\Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 \tag{3.5}$$

$$\vec{v}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)=\vec{v}(t)+\frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t$$

$$\vec{a}(t+\Delta t)=-\frac{1}{m}\vec{\nabla}U\left(\vec{r}(t+\Delta t)\right)$$

$$\vec{v}(t+\Delta t)=\vec{v}(t+\Delta t/2)+\frac{1}{2}\vec{a}(t+\Delta t)\Delta t$$

Bu hesaplama bilgisayar hafızasında 3N konum, 3N hız ve 3N adet ivme için toplam 9N adet bilgi saklamayı gerektirir. Bu büyüklüklerin herhangibiri için iki farklı zaman değerindeki bilgilerini aynı anda hafızada tutmaya gerek yoktur. Çünkü bir sonraki data bir önceki datadan elde edilmektedir.

Atomların ilk konumları deneysel değerlerden elde edilir. İstenilen sıcaklık için hızların ilk dağılımı genellikle rastgele seçilir ve sonra momentum korunumu ilkesi

$$\vec{p}=\sum_{i=1}^{N} m_i\,\vec{v}_i \tag{3.6}$$

yardımıyla düzeltilir. Newton un üçüncü yasası gereği atomlar birbiri üzerine eşit ve zıt yönlü kuvvet uyguladıklarından momentum korunmalıdır. Hızlar istenilen sıcaklığı verecek şekilde genellikle Maxwell Boltzmann ya da Gaussyen dağılımlarından rastgele olarak seçilir. Maxwell Boltzmann dağılım fonksiyonu

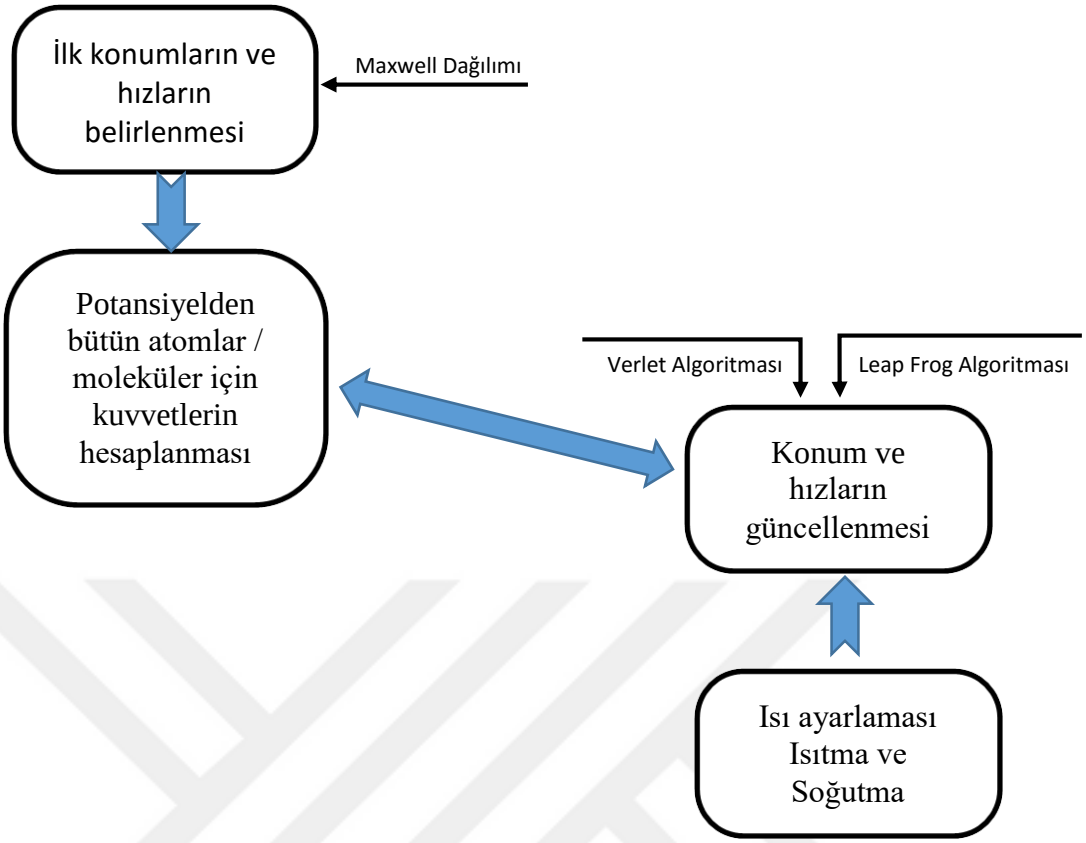
$$P(v_{ix})=\left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} exp\left(-\frac{1}{2}\,\frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T}\right) \tag{3.7}$$

ile verilir. T sıcaklığında i. atomun x ekseni yönünde v_x hızına sahip olma olasılığını verir.

Hızlardan sıcaklığa geçiş

$$T=\frac{1}{3Nk_B}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left|\vec{P}_i\right|^2}{2m_i} \tag{3.8}$$

Bağıntısından elde edilir. Burada N sistemin toplam atom sayısıdır. Sistemin sıcaklığı ile kinetik enerji arasındaki bu ilişki eş bölüşüm teoremi olarak bilinir.



Şekil 3.2 Moleküler Dinamik Simülasyonlarının akış diyağramı

Benzer şekilde virial teoreminden basınç da hesaplanabilir

$$P = \frac{1}{3V}\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{\left|\vec{P}_i\right|^2}{2m_i} - \sum_{i,j=1}^{N}\vec{r}_{ij}\frac{\partial U(r)}{\partial r_{ij}}\right) \tag{3.9}$$

Standart MD simülasyonunda V hacmindeki N tane parçacıktan oluşmuş sistemin Newton hareket denklemlerinin, toplam E enerjisinin korunduğu mikrokanonik (NVE) topluluğunda, çözülmesidir. Fakat daha çok deneyi yapılan ve simülasyonlarımızda karşılaştırılması gereken sabit T sıcaklığındaki ve P basıncındaki kanonik (NPT) topluluklardır.

Bir sistemi ısı banyosuna temas ettirebilmek için Nose termal deponun serbestlik derecelerini göstermek için genişletilmiş hamiltonyen önermiştir [23]. Bu tezde Moleküler Dinamik hesapların yapıldığı Moldy programında ise daha basit ve denk bir formül kullanılmıştır [24].

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{\vec{F_i}}{m_i} - \xi \frac{d\vec{r}_i}{dt}$$

$$\vec{I}_i . \dot{\vec{\omega}}_i - \vec{\omega}_i \times \vec{I}_i . \vec{\omega}_i = \vec{N}_i - \xi \vec{I}_i . \vec{\omega}_i \quad (3.10)$$

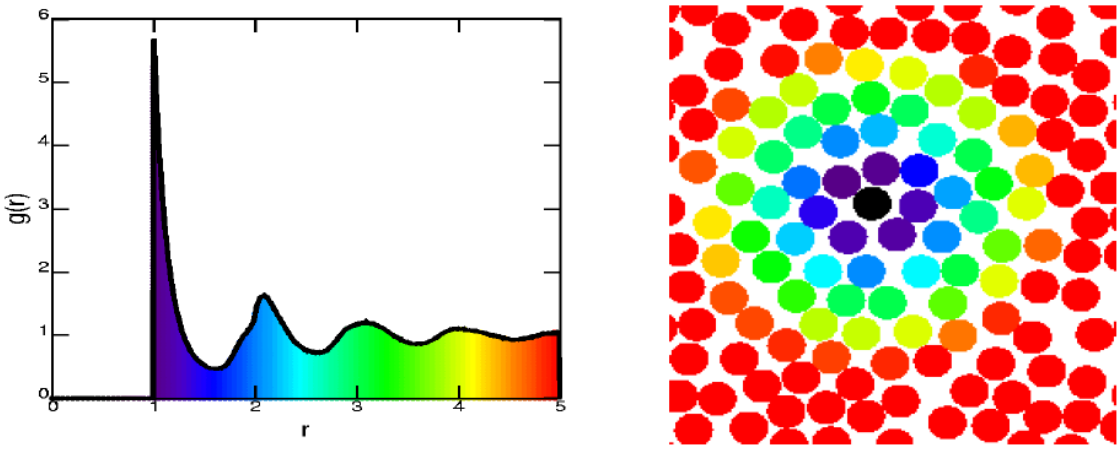
$$\dot{\xi} = \frac{g}{Q}(k_B \Im - k_B T)$$

Burada g sistemin serbestlik derecesini, ξ ısı banyosu temas değişkenini ve Q ise sanal kütle parametresini ifade eder.

3.1 Radyal Dağılım Fonksiyonu

Katıların yapısı, atomlarının dizilişleri, ideal kristaller uzun mesafelerde düzenli bir yapıya sahiptirler. Gazlar da ise özellikle ideal molekülleri tamamen düzensiz bir yapıdadırlar. Sıvı sistemler ise bu iki uç durumun arasındadır [15].

Bu durumda sıvılardaki atom veya moleküllerin konumlarından çok bir referans atoma göre bağıl konumları $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu olarak tanımlanır. Bir molekülün diğer bir molekülden r uzaklığında ve dr aralığında bulunma olasılığı da $g(r)r^2 dr$ olarak verilir.



Şekil 3.3 Radyal dağılım fonksiyonu [25]

İdeal bir kristalin radyal dağılım fonksiyonunda iyonlarının konumlarının netliği dağılım fonksinunun keskin pikinden anlaşılır. Ayrıca kristal yapısındaki uzun mesafelerdeki düzen radyal dağılım fonksiyonun kendisini periyodik olarak tekrar etmesinden anlaşılır. Kristalin erimesiyle artık devam eden düzen kaybolmaya başlayıp ancak kısa

mesafelerde geçerli olacaktır. Yeterince uzun mesafelerde ise artık bir başka atomun bulunma olasığı %100 yani 1 olacaktır.

3.2 Koordinasyon Sayısı

Atomların kristal yapısında nasıl dizildiklerini belirlemenin yolarından biri de seçilen bir atoma en yakın duran (onu kuşatan) atomların sayısı olan koodinasyon sayısının belirlenmesidir [15]. Hesaplanmasının birçok yöntemi olmakla birlikte bu tezde radyal dağılım fonksiyonun birinci tepe noktalarının altında kalan alandan 1. koordinasyon sayısı hesaplanmıştır.

$$n_{ij} = \int_{r_1}^{r_2} C_{ij} n 4\pi r^2 g_{ij}(r) dr \tag{3.11}$$

buradaki integralin sınırı seçilen tepeye göre belirlenir.

3.3 Grüneisen Parametresi

Grüneisen parametresi jeofizikte genellik malzemenin yüksek basınç ve sıcaklıklar altında termoelastik davranışını belirleyen önemli bir büyüktür. ϒ simgesiyle gösterilen bu sabit makroskobik olarak yer kabuğu ile çekirdeğin basınca ve sıcaklığa bağlı termal özelliklerini ve adyobatik sıcaklık değişimini ifade eder [26] [27]. Mikroskobik limitte anharmonikliğinin bir ölçüsüdür. Çünkü anharmonik etkileri titreşim frekanslarının hacim değişimlerine bağlıdır. Bir başka ifadeyle ω örgü titreşimlerinin i. modunun hacme bağlığını ifade eder [28].

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \tag{3.12}$$

Ancak bütün tüm γ_i değerlerini tüm Brillouin bölgelerinden bazı dinamik örgü modelleri veya yüksek basınç altında elastik olmayan nötron saçılma verisi olmadan hesaplamak olanaksızdır [27]. Birinci Brillouin bölgesiden tüm $\gamma_i$lerin toplamı olan γ değerinin elde edilebileceği gösterilebilir [29].

3.4 Kare Ortalama Yerdeğiştirme

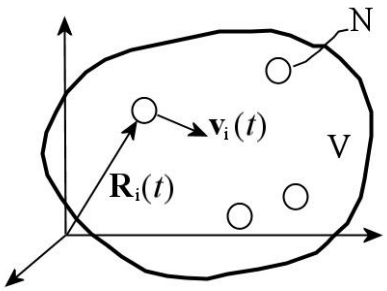
Bir katı içindeki atomlardan birinin sabit olduğunu diğerlerinin ise tamamen rastgele bir şekilde hareket edebildiklerini düşünelim. Bir zaman sonra bu paracıkların herbirinin aldığı yollar birbirinden farklı olsa da ortalamaları sıfır olmalıdır. Bunu daha basitleştirmek için bir boyutlu bir sistem düşünelim. Eğer referans atom orjinde konumlanmış ise katı içindeki atomlar tamamen rastgele hareket ettiği için yarısı +x yönünde bir birim hareket edecekken diğer yarısı da –x yönünde bir birim hareket etmelidir [25]. Bu durum toplam yerdeğiştirme sıfır olacaktır. Burada parçacıkların konumlarının ne kadar değiştiği değil ne kadar yol aldıkları önemli olduğundan tüm sayıların işaretini karelerini alarak pozitif yaptıktan sonra ortamala alınırsa daha anlamlı bilgi elde etmiş oluruz. Atomların başlangıç konumlarından ne kadar uzaklaştıklarına kare ortalama yerdeğiştirme denir Aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = \frac{1}{NN_t} \sum_{n=1}^{N} \sum_{t_0}^{N_t} |r_n(t - t_0) - r_n(t_0)|^2 \tag{3.13}$$

burada $r_n(t)$, n. parçacığın t anındaki yeridir. Bir başka ifadeyle

$$\left\langle \Delta r^2(t) \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \left[\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(0) \right]^2 \right\rangle \tag{3.14}$$

Burada $\mathbf{R}_i(t)$, sıvı içindeki i. atomun konumudur.



Şekil 3.4. V hacimli ve N parçacıklı bir sistemin i. parçacığının $\mathbf{R}_i(t)$ ani (t anındaki) konumu ve $\mathbf{v}_i(t)$ hızı

3.14 eşitliği atomların konumları ve hızlarının başlangıç (*t*=0) zamanı üzerinden ortalamasıdır. Parçacıkların *t*=0 anında ve bir *t*=*t* anındaki konumları ve hızları arasındaki ilişkiyi bulmalıyız. Bütün parçacıların düz bir şekilde hareket ettiği ideal bir gaz için

$$\mathbf{R}_i(t) = \mathbf{R}_i(0) + \mathbf{v}_i(0)t \tag{3.15}$$

3.15 eşitliğini yazabiliriz. (3.15) eşitliğini (3.14) eşitliğinde yerine yazarsak ideal bir gaz için kare ortalama yerdeğiştirmeyi

$$\begin{aligned} \left\langle \delta r^2(t) \right\rangle &= \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle t^2 \\ &= 3v_0^2 t^2 \end{aligned} \tag{3.16}$$

şeklinde yazabiliriz. Burada $v_0^2 = k_B T/m$, v_0 termal hızdır. Bu ideal gazın kare ortalama yerdeğiştirmesi için basit ve kesin bir sonuçtur. Çünkü gaz molekülleri arasında etkileşmeler yoktur. Dikkat edilirse bu değer zamanla t^2 şeklinde değişir.

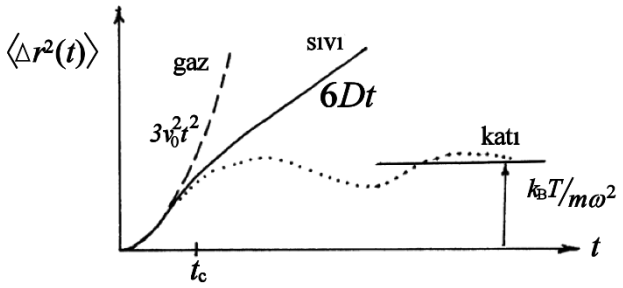
Eğer etkileşmeler söz konusu olsaydı $\left\langle \delta r^2(t) \right\rangle$ kare ortalama yerdeğiştirmesi zamanla t^2 ile değişmeyecekti. Bu durumu incelemek için parçacığın yerdeğiştirmesini Taylor serisine açalım.

$$R(t) = R(0) + \dot{R}(0)t + \frac{1}{2}\ddot{R}(0)t^2 + O(t^3) \tag{3.17}$$

Bu ifadeyi (3.14) eşitliğinde yerine koyarsak kare ortalama yerdeğiştirme

$$\left\langle \delta r^2(t) \right\rangle = 3v_0^2 t^2 + O(t^3) \tag{3.18}$$

olur. Bu denklem bize tüm sistemlerde $\left\langle \delta r^2(t) \right\rangle$ teriminin başlangıçtan *t*'nin 2. mertebesine kadar ideal bir gaz gibi davrandığını söyler Şekil (3.5).



Şekil 3.5 Kare ortalama yerdeğiştirmenin üç idealize sistem için gösterimi

(3.5) şeklinde görüldüğü gibi sıvı ve katıların kare ortalama yerdeğiştirmelerinin eğimleri t^2'den çabucak sapmaktadır. Biraz sezgisel yolla sıvı ortam için parçacıkların komşularıyla çarpıştıkları şeklinde düşünülebilir. Katı içinse, kristal bağları nedeniyle bütün atomların arasındaki kuvvetlerin yeniden düzenlendiğini düşünebiliriz. Uzun zamanlarda sıvının difüzif davranışı, $\langle \delta r^2(t) \rangle$'nin lineer olarak zamana bağlı olduğu bir limite yaklaşır. İşte sıvının kare ortalama yerdeğiştirmesinin belirli bir t_c zamanından sonra gösterdiği doğrusal davranışın eğimi difüzyon katsayısını verir. [30]

$$\langle \delta r^2(t) \rangle \approx 6Dt \qquad t >> t_c \tag{3.19}$$

3.5 Difüzyon

Su içine mürekkebi damlatırsak belli bir süre sonra tüm sıvıya mürekkep dağılır. Mürekkep molekülleri su molekülleri arasında ilerlemiş ve yayılmıştır. Bu olaya Difüzyon (Yayınma) denir [13]. Bir özelliğin göçme hızı, verilen bir zamanda verilen bir alandan göçen özellik miktarının zamana ve alana bölünmesiyle elde edilen akı (J) ile ölçülür. Bir kabın z eksenine paralel difüzlenen madde akısının derişimi birinci türevi ile doğru orantılıdır.

$$J \propto \frac{d\aleph}{dz} \tag{3.20}$$

$\aleph$ taneciklerin sayısal yoğunluğudur. Madde akısının değişim gradyeni ile doğru orantılı oluşu birinci Fick difüzyon yasası olarak adlandırılır.

$$J = -D\frac{d\aleph}{dz} \tag{3.21}$$

Bu denklemdeki orantı katsayısı difüzyon katsayısı olarak isimlendirilir [15].

Difüzyon katsayısının hesabı için moleküllerin konumları veya hızlarından yola çıkılabilir. Teorik açıdan iki durumda da aynı sonuçlar elde edilmelidir.

$$D = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{6t}\langle|r(t) - r(0)|^2\rangle \tag{3.22}$$

3.6 Hız Otokorelasyon Fonksiyonu

Hız otokorelasyon fonksiyonu, *t*=0 ve *t*=t'deki hızların çarpımının ortalaması olarak tarif edilebilir.

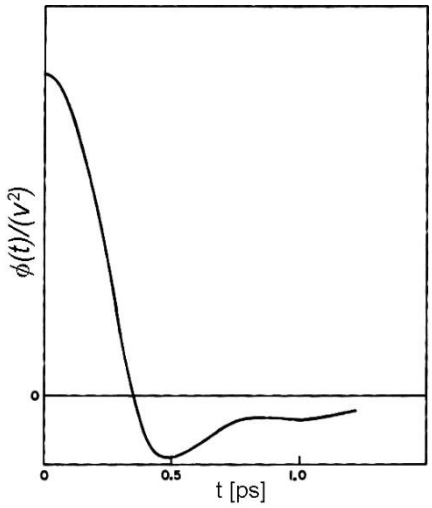
$$\phi(t) = \langle \mathbf{v}(0)\cdot\mathbf{v}(t)\rangle \tag{3.23}$$

Burada $v(t)$ işaretli parçacığın t anındaki hızıdır. Bu fonksiyonun önemi t kadarlık bir zaman aralığında parçacığın yerdeğiştirmesiyle ilgili olan kare ortalama yerdeğiştirme fonksiyonuyla ilişkisinden kaynaklanmaktadır.

$$\langle \delta r^2(t)\rangle = 2\int_0^t d\tau(t-\tau)\phi(\tau) \tag{3.24}$$

$\phi(t)$ hız otokorelasyon fonksiyonun davranışı için sıvı içinde çarpışan parçacığın Brown hareketi açıklaması veya diğer parçacıkların etkisi altındaki sıvı parçacıklarının düzensiz zig zag hareketinin açıklaması kullanılabilir.

Sıvı argondaki $\phi(t)$ hız otokorelasyon fonksiyonun davranışı Şekil 3.6 da gösterilmiştir. $\phi(t)$'nin negatif oluşu her bir parçacığın çok kısa zamanlarda komşularına çarptıktan sonra irkilmesiyle ilgilidir. Ama bu sıvıda merkez konum civarında titreşim hareketi gözlenmemektedir.



Şekil 3.6 Sıvı argonun erime noktasına yakın bölgedeki normalize hız otokorelasyon fonksiyonu

D difüzyon katsayısıyla $\phi(t)$ hız otokorelasyon fonksiyonun zaman integrali arasında

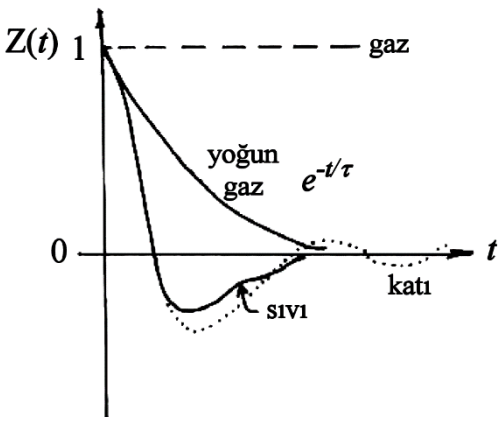
$$D = \lim_{t\to\infty} \left\langle \delta r^2(t) \right\rangle \Big/ 6t = \frac{1}{3}\int_0^\infty dt\phi(t) \tag{3.25}$$

ilişki vardır. Ayrıca

$$D = v_0^2 \int_0^\infty dt Z(t) = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty dt Z(t) \tag{3.26}$$

burada $Z(t) = \langle \mathbf{v}(t)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle / \langle \mathbf{v}(0)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle = \phi(t)/\langle \mathbf{v}(0)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonu, $\langle \mathbf{v}(0)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle = 3v_0^2$, $v_0^2 = k_B T/m$ ve v_0 termal hızdır.

(3.26) eşitliği sıvının *D* difüzyon katsayısıyla normalize hız otokorelasyon fonksiyonu arasında ilişki kuran Green-Kubo bağıntılarından biridir. Bu bağıntı, geçiş katsayılarının zaman korelasyon fonksiyonlarının zaman integralleriyle olan ilişkisini verir. Sıvıdaki denge durumu dışındaki sürüklenme ve denge durumundaki dalgalanma arasındaki ilişkiyi veren bu bağıntı istatistik mekanikteki doğrusal tepki teorisinin genel bir özelliğidir. Ayrıca *dalgalanma ve sürüklenme teoremi* olarak da isimlendirilir.



Şekil 3.7 İdeal gaz, yoğun gaz, sıvı ve katı için hız otokorelasyon fonksiyonları

Bütün etkileşmelerin ihmal edildiği ideal gaz modelinde, hız otokorelasyon fonksiyonu hep aynı kalır. Eğer gazın basıncını veya yoğunluğunu arttırdığımızda çarpışma etkileri önem kazanmaya ve dolayısıyla da hız otokorelasyon fonksiyonu zamanla azalmaya başlar. Yoğun bir gaz için, hız otokorelasyon fonksiyonundaki azalma bir τ karakteristik bozulma zamanıyla üstel bir şekildedir. Bu durum Brown tipi hareket modelinde beklenen bir sonuçtur. Sıvı bölgesine yaklaştığımızda moleküller sıkıca paketlenmiş şekildedir ve sıvının yoğunluğu, katınınkine oranla biraz daha fazladır. Bunun anlamı, sıvıdaki moleküllerin komşularıyla sürekli etkileşme içinde olduklarıdır. Bu komşu atomlardan kaynaklanan kuvvetler, molekülleri belli bir bölgede tutmak için yeterince kuvvetlidir. Yani komşu moleküller bir kafes etkisi göstermektedir. Sıvıdaki büyük dalgalanmalar nedeniyle böyle kafesler çok kısa ömürlüdür. Dolayısıyla kafes içinde tuzağa düşmüş moleküller bu kafesten dışarı çakabilirler. Bu kafes etkisi, basit bir sıvı için hız otokorelasyon fonksiyonunda birkaç pikosaniyelik negatif değerlere neden olur.

3.7 Kayma Akışkanlığı

Kayma gerilimi nedeniyle bir akışkanın deforme olmaya gösterdiği direncin büyüklüğüne η kayma akışkanlığı denilir. Moleküler dinamik yardımıyla bu kayma akışkanlığı denge veya denge dışı yöntemler kullanılarak öngörülebilir. Bu çalışmada denge moleküle dinamikte Green-Kubo (GK) formülasyonundaki stress otokorelasyon fonksiyonun köşegen olmayan elemanlarının zaman üzerinden integralleri alınarak hesaplanmıştır.

$$\eta = \frac{1}{k_B TV} \int_0^\infty \langle S_{xy}(0) S_{xy}(t) \rangle dt \tag{3.27}$$

Burada k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık, V simülasyon hücresinin hacmi, S_{xy} stress tensörünü xy bileşenidir. S_{xy} ise

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^{N} \left[m_i v_{xi} v_{yi} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} x_{ij} f_y(r_{ij}) \right] \tag{3.28}$$

olarak tanımlanır. Burada m_i, i. iyonun kütlesi, v_{xi} ve v_{yi} i. İyonun hızının x ve y bileşenleri, x_{ij} $\boldsymbol{r_{ij}} = \boldsymbol{r_i} - \boldsymbol{r_j}$'nin x bileşeni ve i. iyondan j. İyona ekti eden $\boldsymbol{f_{ij}}$ kuvvetinin y bileşenidir. Stress tensörünün birbirinden bağımsız köşegen olmayan her bir bileşeni $(S_{xy}, S_{xz}$ ve $S_{yz})$ kayma gerilimi hakkında bağımsız bilgi verir. Bunların ortalaması da son viskoziteyi verir [31, 32].

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ag_3SI MD ile özellikleri incelenmeden önce AgI [7] ve Ag_2S [18] [33] sistemleri için VR potansiyel parametreleri çalıştırılıp elde edilen termodinamik özelliklerin [34] [35] literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. AgI ve Ag_2S potansiyel parametrelerinden faydanalanarak Ag_3SI için potansiyel parametreleri elde edilmiştir.

4.1 Potansiyel

Ag_3SI gibi süperiyonikleri için uygun olan Vashishta-Rahman (VR) potansiyeli kullanılmıştır.

$$V_{ij}(r) = \frac{A_{ij}\left(R_i + R_j\right)^n}{r^n} + \frac{Z_i Z_j e^2}{r} - \frac{1}{2}\left(\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2\right)\frac{e^2}{r^4} - \frac{W_{ij}}{r^6} \qquad (4.1)$$

Burada i ve j iyon tiplerini, A_{ij}, kısa mesafe itici terimi, R_i ve R_j iyonik yarıçapı, Z_i ve Z_j iyonik yükler, α_i ve α_j elektronik polarizibiliteler ve W_{ij} van der Waals etkileşmesi katsayılarıdır [7].

Moleküllerin yoğun bir şekilde birleşip tek çekirdekli bir kütle olmasını engelleyen itici etkileşimler, kulombik itemeden ve dolaylı olarak Pauli ilkesinden, ayrıca komşu birim orbitalleri ile örtüşmenin olduğu bölgede elektronun dışarlanmasından kaynaklanır. Z_i ve Z_j etkin iyonik yük değeridir. Tam yük yerine etkin yükün göz önüne alınması ile kovalentlik veya diğer bir değişle iyonların polarizasyon etkileri kabaca hesaba katılmış olur [15].

A_{ij}, kısa mesafeli itici terimin kuvvetliliğini gösterir.

R_i ve R_j iyonik yarıçapıları düşük sıcaklıktaki kristal yapısından en yakın komşu uzaklıklarında elde edilir.

n, sıkışabilirliği gösteren bir katsayı olup genellikle 7 dir.

Bu değerler düşük sıcaklıktaki kristalin fonon dispersiyon eğrilerine rijit iyon modelinde fit edilmesiyle elde edilir.

W_{ij} van der Waals etkileşmesi katsayısı, atomik yük dağılımın dalgalanmasından dolayı oluşan dipol-dipol etkileşmelerinin sonucudur [36]. Moleküllerin serbestçe döndüğü bir sıvıda dipoller arasında etkileşim ortalaması sıfırdır. Fiziksek olarak serbestçe dönen iki molekül birbirine, aynı kısmi yüklerin izin verdiği mesafeye kadar, benzer yükler arasındaki itme, zıt yükler arasındaki çekmeyi yok ettiği mesafeye kadar yaklaşır [15].

Düşük sıcaklık kristal yapısı, iç enerji ve sıkışabilirlik bu üç paremetre yardımıyla hesaplanabilir [7].

Çizelge 4. 1 Potansiyel Parametreleri

İ ve j iyonları	A_{ij}	W_{ij}
Ag+ - Ag+	0.01510	0
Ag^+ - S^{2-}	0.02084	0
Ag^+ - I^-	0.00370	0
S^{2-} - S^{2-}	0.00897	0
S^{2-} - I^-	0.01470	3.47
I^- - I^-	0.00448	6.93

İ iyonları	$R_i\ (A)$	Z_i	$\alpha_i(A^2)$
Ag^+	0.62	+0.60	0
S^{2-}	2.10	-1.20	6.52
I^-	2.83	-0.60	6.52

4.2 Simülasyon Koşulları

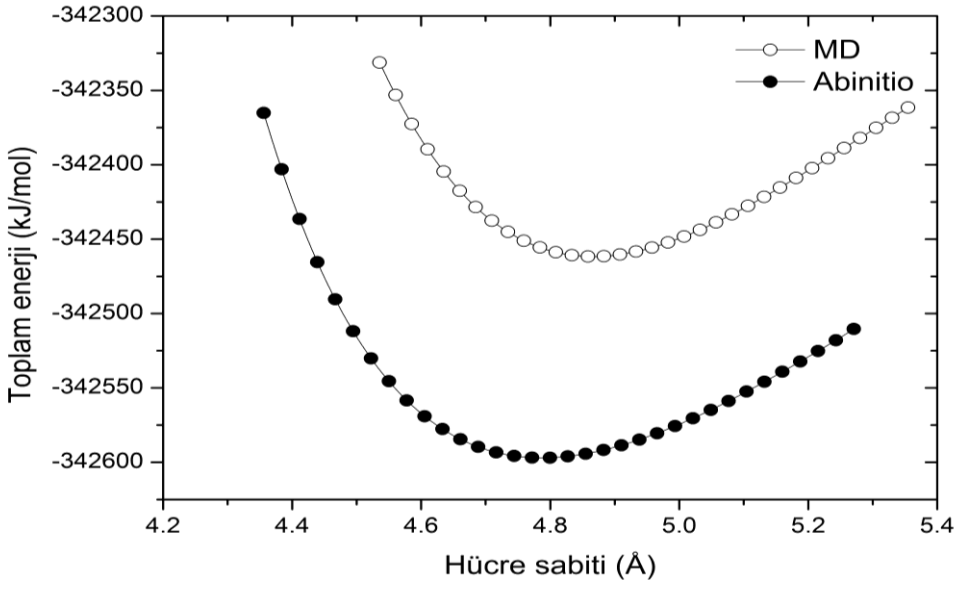
MD simülasyon hesapları için MOLDY programı [24] kullanılmıştır. Bu programı tercih etmemizin en önemli nedeni istediğimiz potansiyel fonksiyonu tanımlayabiliyor olmamızdır.

Öncelikle sistemin kristal yapısı tanımlandıktan sonra 10 K deki deneysel örgü parametresine göre hesaplanan toplam enerji ile standart sapması arasındaki oranı kabul edilebilir seviyeye indirebilmek için adım aralığı 0.5fs'ye kadar düşürüldü.

5x5x5 birim hücreden oluşan bir simülasyon kutusu seçilmiştir. Simulasyon kutusunun içinde 375 Ag, 125 S ve 125 I parçacık bulunmaktadır. Sistemin dengeye gelmesi için 10^5 adım da 50 ps ayarlama (scaling) yapıldıktan sonra 10^5 adımda termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. Sabit basınçta 50K'deki gama fazında yapı girilmiş. Sistem 50K adımlarla 1400K'e kadar ısıtılmıştır. Sıcaklığın dengelenmesi için Nose-Hoover termostatı ve basıncı dengelemesi için de Parrinello-Rahman barostatı kullanılmıştır.

4.3 Durum Denklemi

Durum denklemi, bir sistemin makroskopik olarak ölçülebilen özelliklerinin değişimine bağlı olarak sistemin fiziksel durumunu belirleyen kullanışlı bir denklemdir.



Şekil 4.1 MDile elde edilen durum denklemi ile Abinit programı sonuçlarının karşılaştırılması [37]

Katı, sıvı ve gaz halleri için farklı şekillerde tarif edilen durumdenklemleri vardır. Katılar için sıkça kullanılan Murnaghan durum denklemi, sistemin sıcaklık, hacim, basınç, iç enerji, bulk modülü, spesifik ısı gibi termodinamik büyüklükler arasında ilişki kuran durum denklemidir.

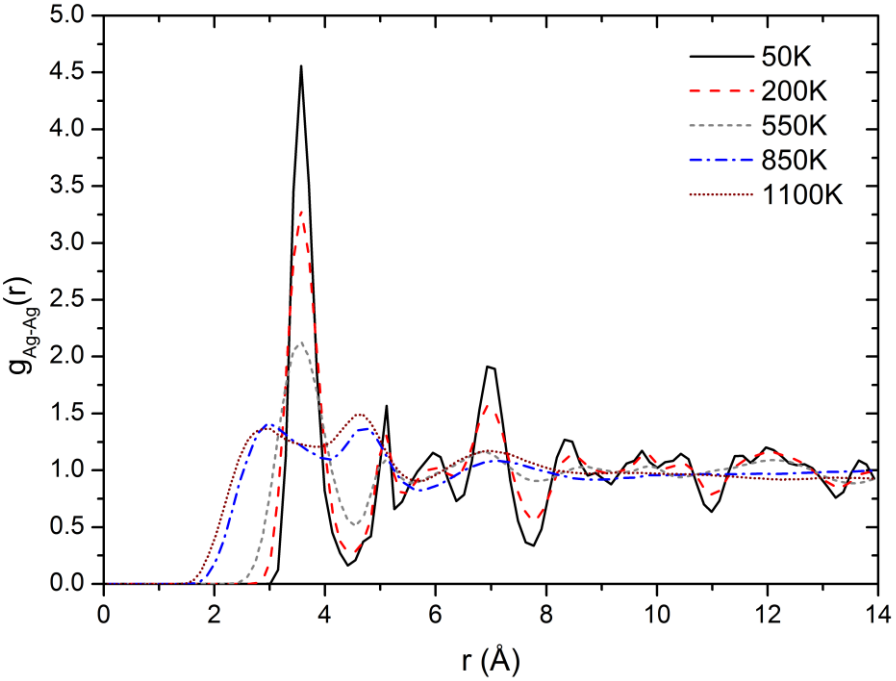
Şekil 4.1'de geliştirilen potansiyel parametreleri ile klasik moleküler dinamikten elde edilen durum denklemi ile Erdinç ve arkadaşlarının [37] kuantum etkileri hesaba katıp dalga fonksiyonları üzerinden hesaplama yapan Ab Initio sonuçları nispeten uyumlu gözükmektedir.

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B_0'}\left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1\right] - \frac{V_0 B_0}{B_0' - 1} \tag{4.2}$$

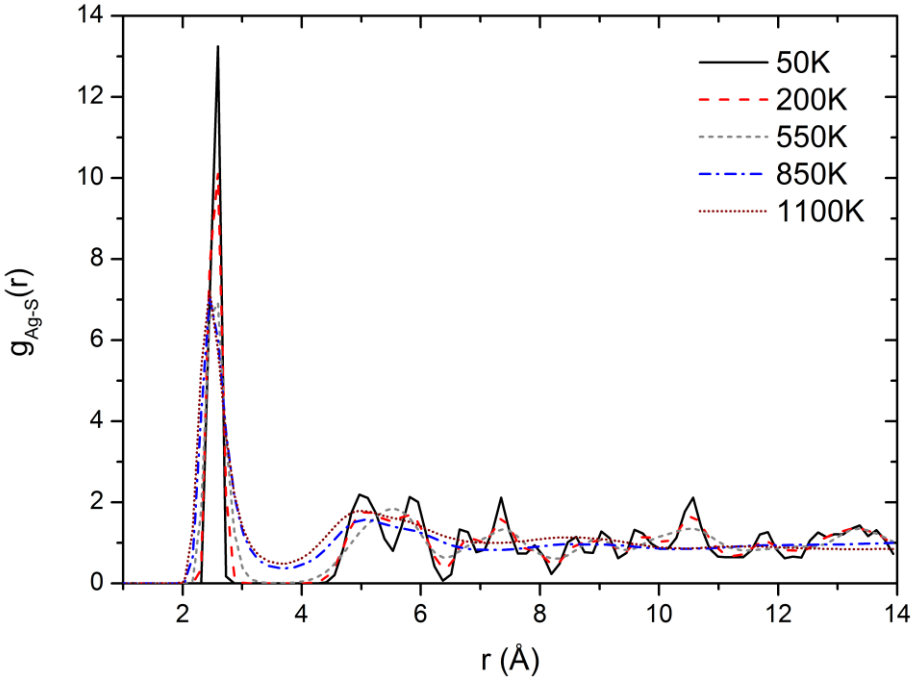
E(V), V hacmindeki toplam enerji, V_0 enerjinin minimum olduğu denge durumundaki hacmi, B_0 Bulk Modülü, B_0' ise V_0 denge durumu hacmindeki B_0 Bulk Modülünün basınca göre türevini gösterir. MD ve Abinitio hesaplarından elde edilen toplam enerji Murnaghan durum denklemine fit edilerek bulk modülü rahatlıkla bulunabilir.

4.4 Radyal Dağılım Fonksiyonu

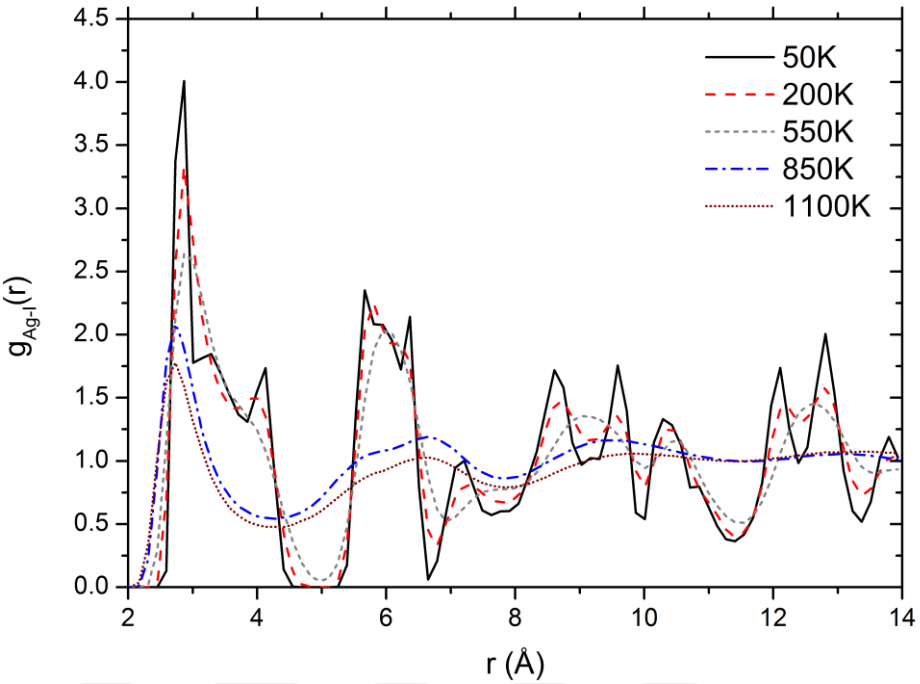
Bölüm üçte ayrıntıları ile anlatılan radyal dağılım fonksiyonu ile Ag_3SI atomlarının dizilimlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi farklı fazlarda olacak şekilde atom çiftleri şeklinde verimiştir.



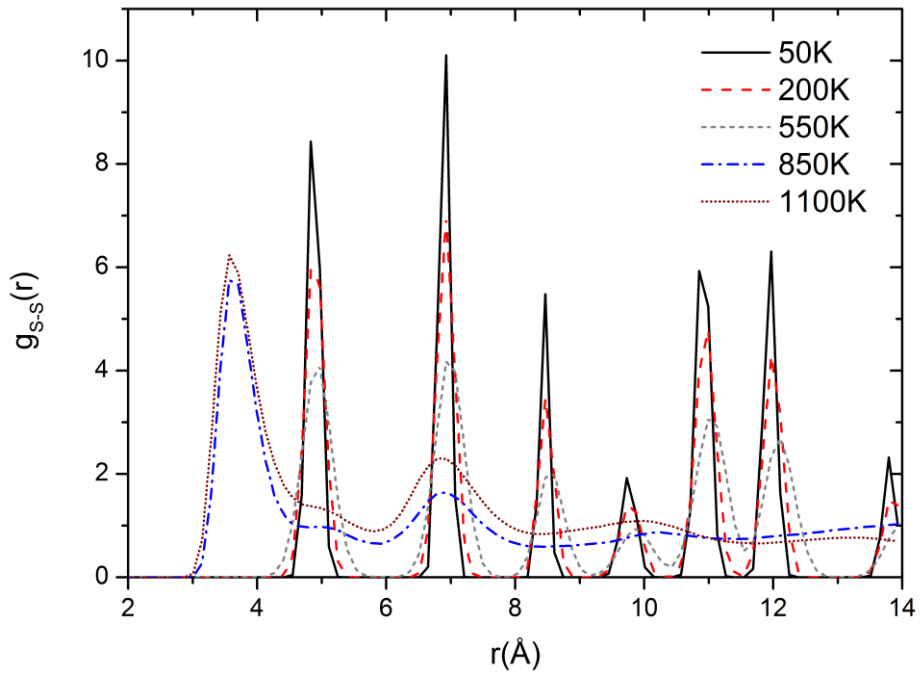
Şekil 4.2 Ag-Ag atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri



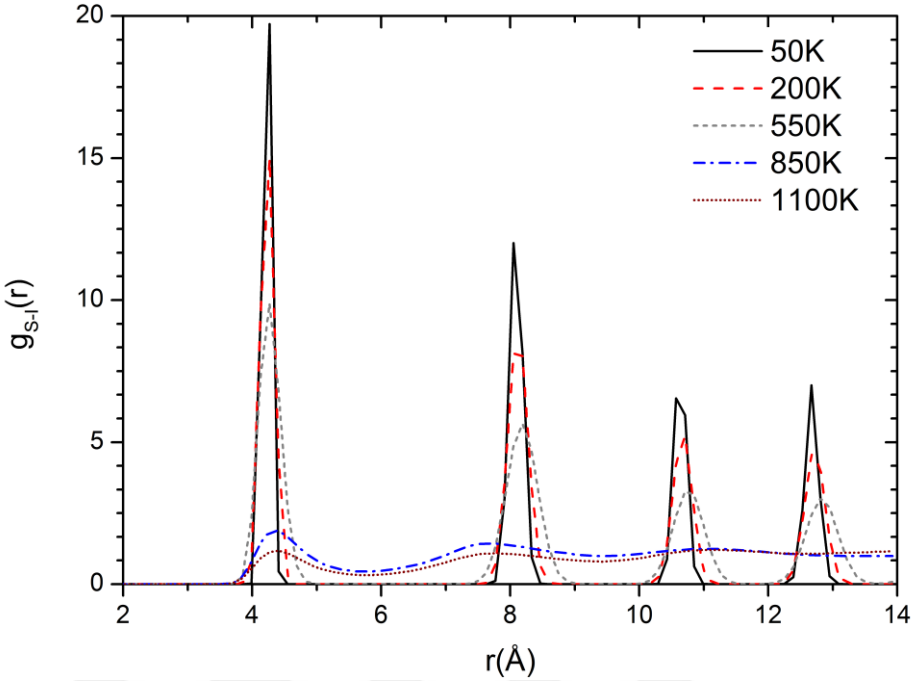
Şekil 4.3 Ag-S atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri



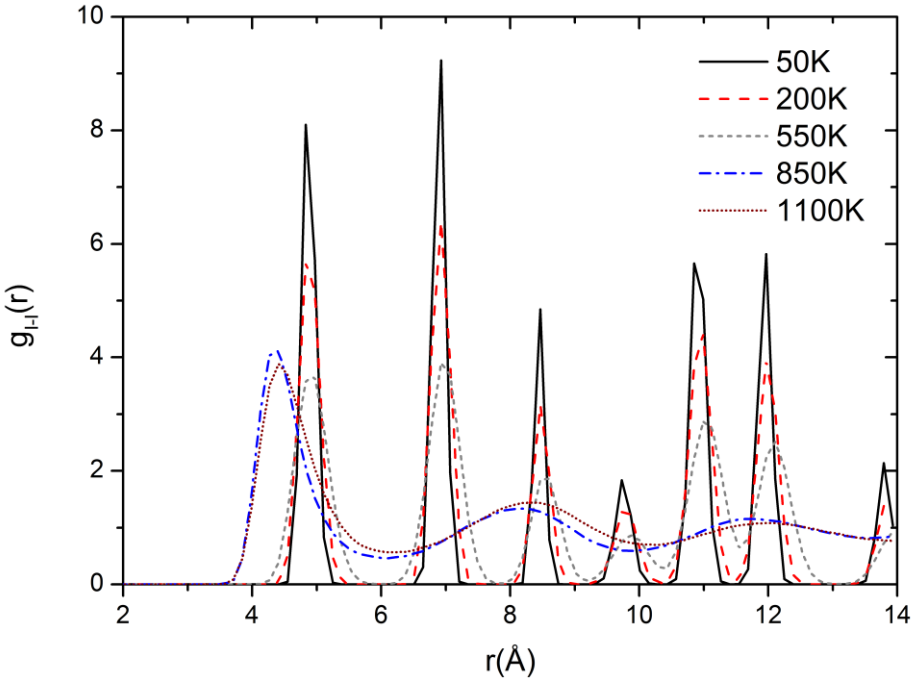
Şekil 4.4 Ag-I atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri



Şekil 4.5 S-S atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri



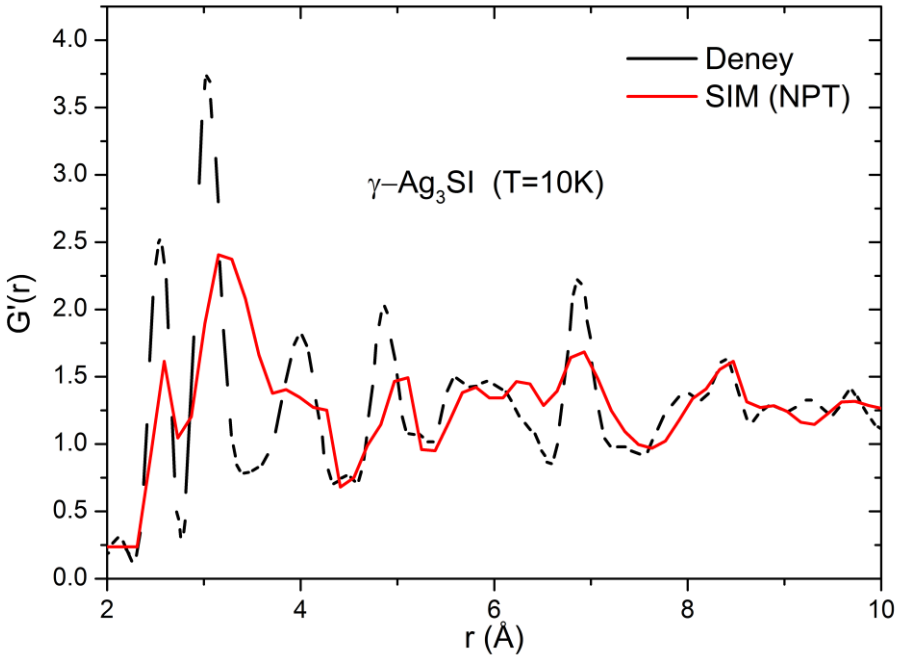
Şekil 4.6 S-I atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri



Şekil 4.7 I-I atomlarının değişik sıcaklıklardaki dizilimleri

Aslında nötron saçılma deneylerinden elde edilen F(Q) toplam saçılma faktörünün fourier dönüşümü olan G(r) toplam dağılım fonksiyoru ile radyal dağılım fonksiyonu arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

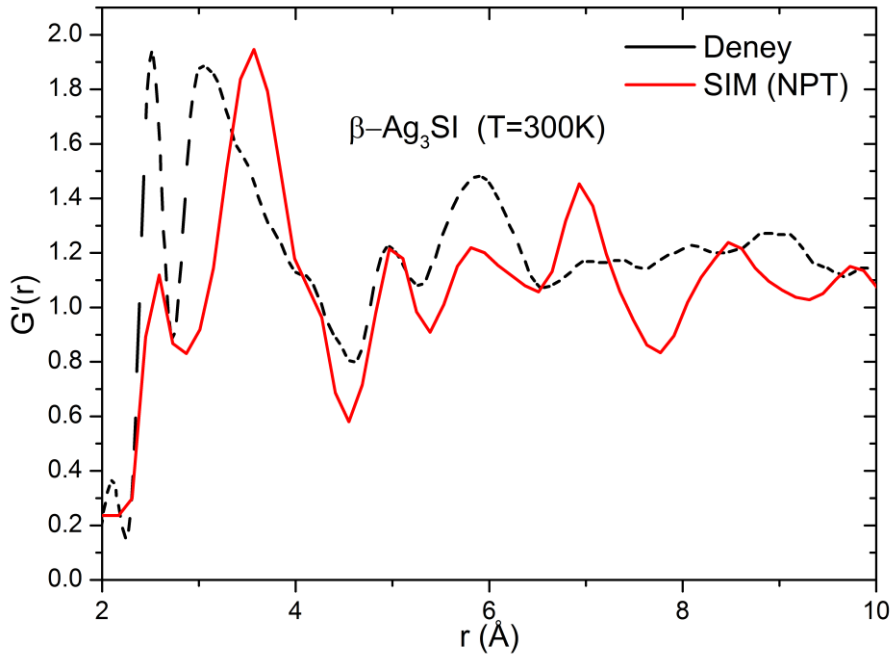
$$G(r) = \sum_{i,j=1}^{n} c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j \left[g_{ij}(r) - 1 \right] \tag{4.3}$$



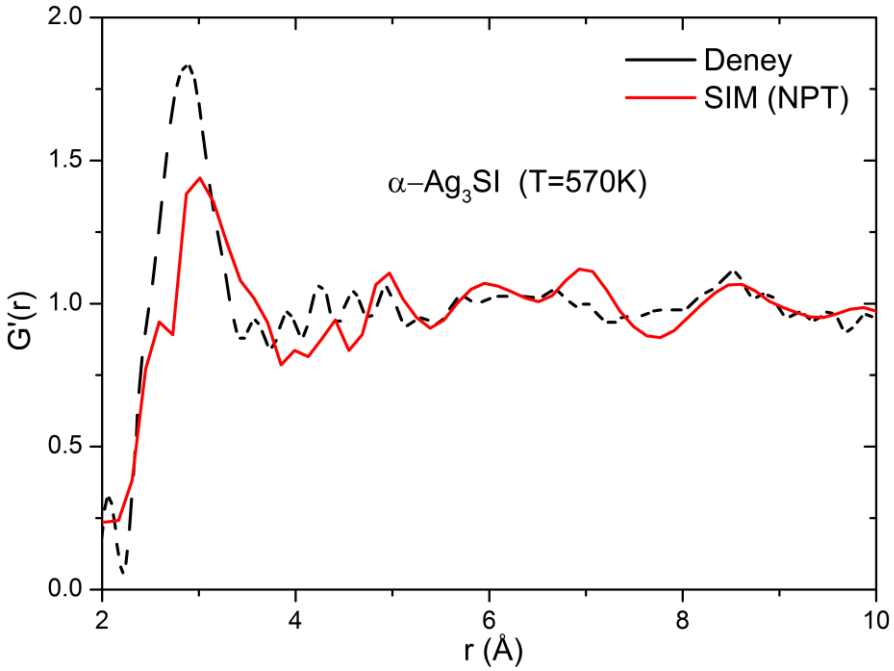
Çizelge 4. 2 Saçılma uzunluğu ve oranları [9]

	Koherent saçılma uzunluğu(fm) bi	Oran ci
Ag^{+}	6,02	3/5
S^{2-}	2,85	1/5
I^{-}	5,28	1/5

Şekil 4.8 $\gamma - Ag_3SI$ fazı 10 K'deki toplam dağılım fonksiyonunun karşılaştırılması [9]



Şekil 4.9 $\beta - Ag_3SI$ fazı 300K'deki toplam dağılım fonksiyonunun karşılaştırılması [9]



Şekil 4.10 $\alpha - Ag_3SI$ fazı 570K'deki toplam dağılım fonksiyonunun karşılaştırılması [9]

Yukarıdaki şekillerdeki toplam radyal dağılım fonksiyonu aşağıdaki denklemle yeniden boyutlandırılmıştır.

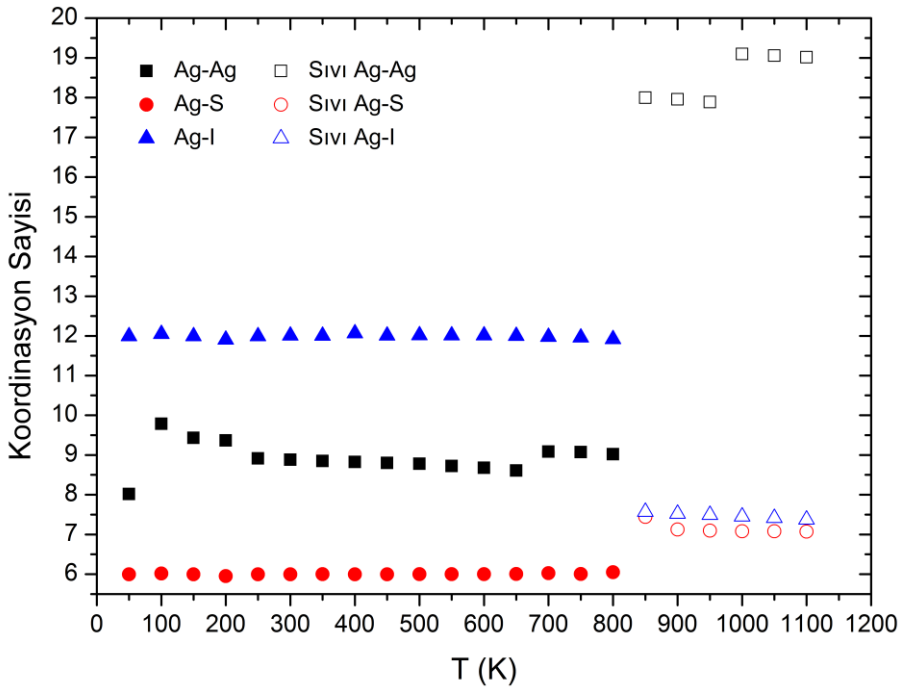
$$G'(r) - 1 = \frac{G(r)}{\sum_{i=1}^{n} c_i \bar{b}_i^2} \tag{4.4}$$

4.5 Koordinasyon Sayısı

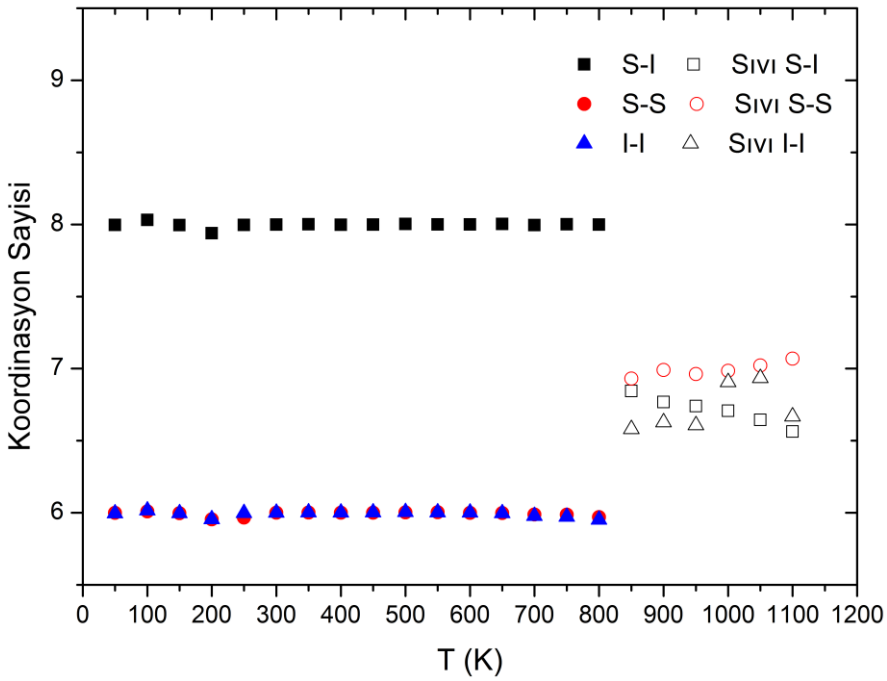
Koordinasyon sayısının hesaplanmasının birçok yöntemi olmakla birlikte bu tezde radyal dağılım fonksiyonun birinci tepe noktalarının altında kalan alandan 1. koordinasyon sayısı hesaplanmıştır.

$$n_{ij} = \int_{r_1}^{r_2} C_{ij} n 4\pi r^2 g_{ij}(r) dr \tag{4.5}$$

buradaki integralin sınırı seçilen tepeye göre belirlenir. Buradaki C_{ij} katsayısı moleküldeki 5 atomdan 3ü Ag atomu olduğundan dolayı $C_{AgAg} = 3/5$, $C_{AgS} = 3/5$, $C_{AgI} = 3/5$, $C_{SS} = 1/5$, $C_{SI} = 1/5$ ve $C_{II} = 1/5$ seçilir. n ise sayı yoğunluğudur.



Şekil 4.11 Koordinasyon Sayısı Katyon



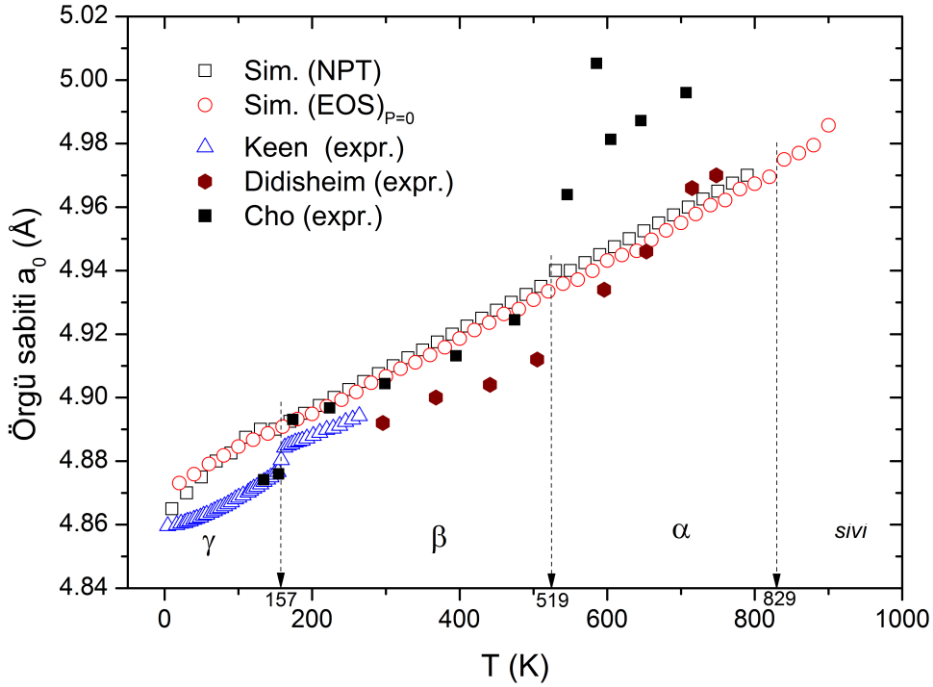
Şekil 4.12 Koordinasyon Sayısı Anyon

MD ile hesaplanan koordinasyon sayılarının sıcaklığa bağlılığı yukarıdaki şekillerde verilmiştir.

4.6 Örgü Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

Simülasyonlarda örgü sabiti hesaplanırken, herbir sıcaklıkta farklı a değerleri ile sistem çalıştırılmış ve basıncın sıfır olduğu a değerlerine karşılık gelen hacimler hesaplanmıştır.

$$a_0(T) = \sqrt[3]{V(T, p = 0)} \tag{4.6}$$



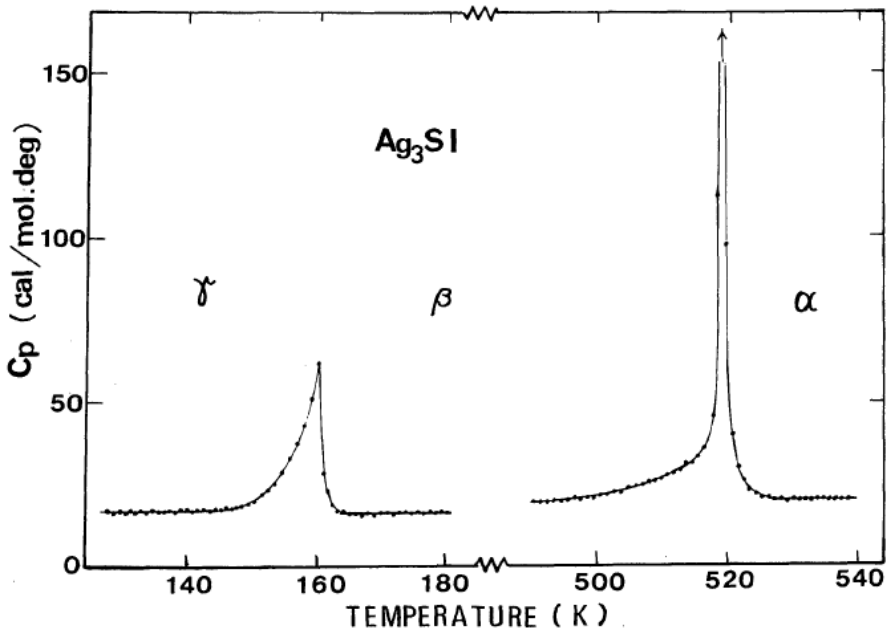
Şekil 4.13 Örgü sabitinin sıcaklıkla değişimi

4.7 Sabit hacimde özgül ısı C_V

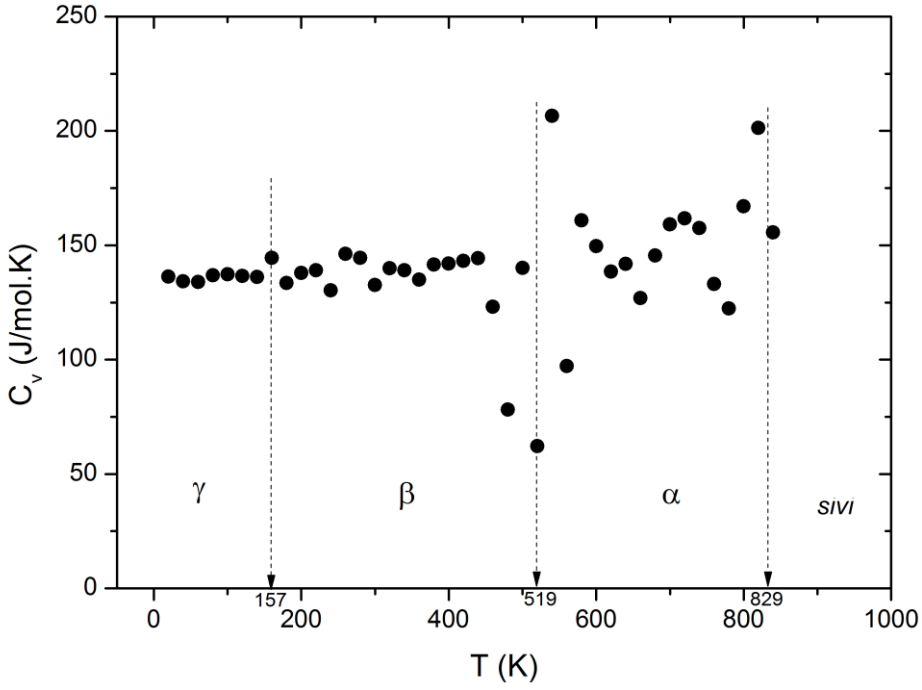
Bir malzemenin dış ortamdan ısı absorblama kabiliyetinin göstergesi olup sıcaklığı bir birim arttırmak için gerekli olan enerji miktarına karşılık gelir. Isı iletiminin oluşturduğu ortam şartlarına bağlı olarak, ısı kapasitesi iki şekilde ölçülür. Numune hacminin sabit değerlerde korunduğu birinci durumda ısı kapsitesi C_V ile dış basıncın sabit tutulduğu ikinci durumda ise C_P ile gösterilir. C_P her zaman C_V den büyüktür [38].

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{4.7}$$

C_V, hesabı için, program sabit hacimde (NVE) çalıştırıldı. Farklı sıcaklıklardaki, sabit hacimdeki E değerleri bulunup sıcaklğa göre türevi alınarak C_V değerlerinin sıcaklıkla değişimi bulundu. Bu değerler Şekil 4.5 te gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Sabit hacimde ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi [6]



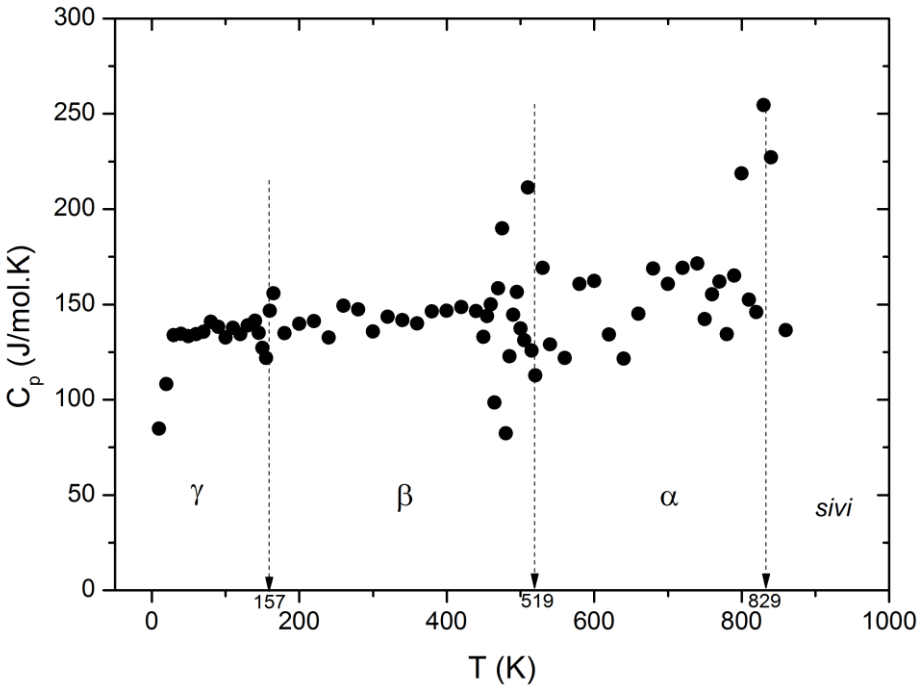
Şekil 4.15 Sabit hacimde ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi

C_V değerlerinin yüksek sıcaklıklarda 3R değerine sabit kalması Dulong Petit yasasına uyumu göstermektedir [25].

4.8 Sabit basınçta özgül ısı C_p

$$C_P(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \tag{4.8}$$

Farklı örgü değerlerinde NVE'de simülasyon çalıştırılarak kutunun hacmine göre enerji ve basınç değerleri elde edildi. Basıncın, hacme göre grafiğinden P=0'daki V değerlerine karşılık gelen E enerjileri sistemin P=0'daki enerjisi kabul edildi. Her bir sıcaklık için elde edilen sıfır basınçtaki E enerjilerinin sıcaklığa göre türevi sabit basınçtaki özgül ısı olarak tanımlanmaktadır [39].



Şekil 4.16 Sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi

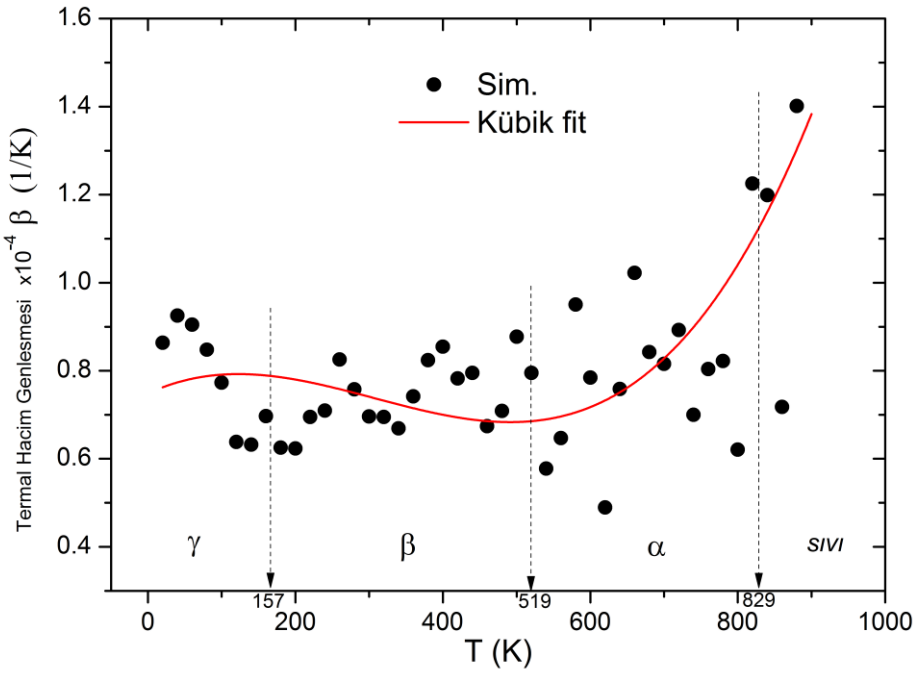
4.9 Termal Genleşme

Lineer ve hacimsel termal genleşme katsayıları aşağıdaki şekilde hesaplanırlar.

$$\alpha_P(T) = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P \tag{4.9}$$

$$\beta_P(T) = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{4.10}$$

Burada L_0 ve V_0 değerleri 10K deki değerlerdir.



Şekil 4.17 Termal hacim genleşmesi

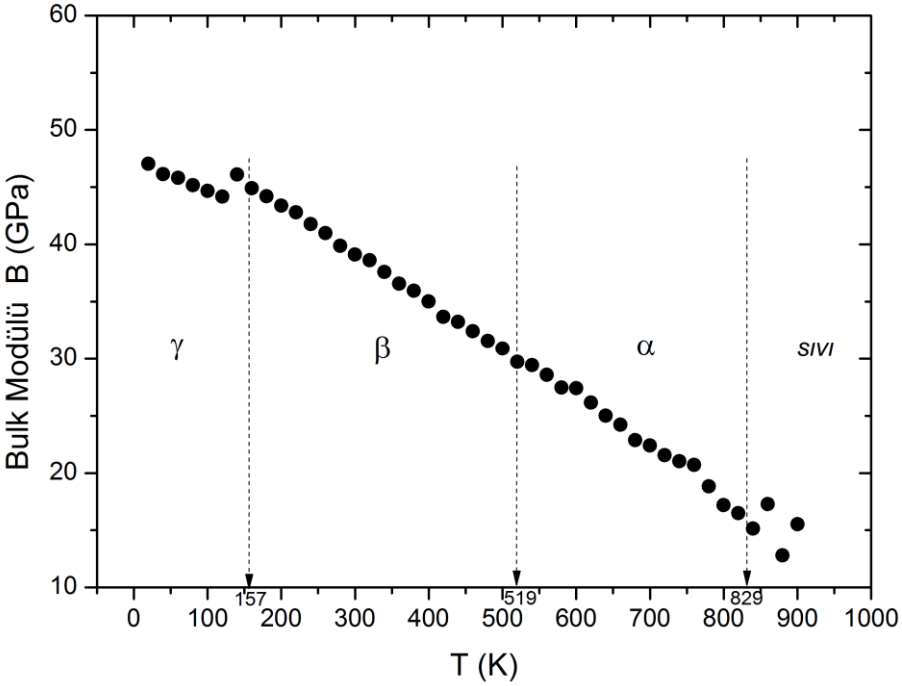
4.10 Bulk Modülü

Hacim modülü, hacimsel modül veya sıkışmazlık da denilen bulk modülü malzemenin hacim değişimine karşı direncini gösterir [40]. İzotermal bulk modülü aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$B_T(T) = -V(T)\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \tag{4.11}$$

B_T, izotermal bulk modülünün T sıcaklığındaki değeri, T sıcaklığında P basıncının V hacmine göre türevinin V hacmi katı kadardır. Abinitio toplam enerji fonksiyonu Murnaghan denklemine fit edildiğinde T=0K de bulk modülü B0=60GPa ve MD toplam enerji fonksiyonundan Murnaghan denklemine fit edildiğinde bulk modülü değeri B0=54GPa bulundu.

Şekil 4.14 de verilen bulk modülünün sıcaklıkla değişimi denklem (4.11) den P=0 daki basınç ve hacim değişiminden hesaplanarak bulunmuştur.



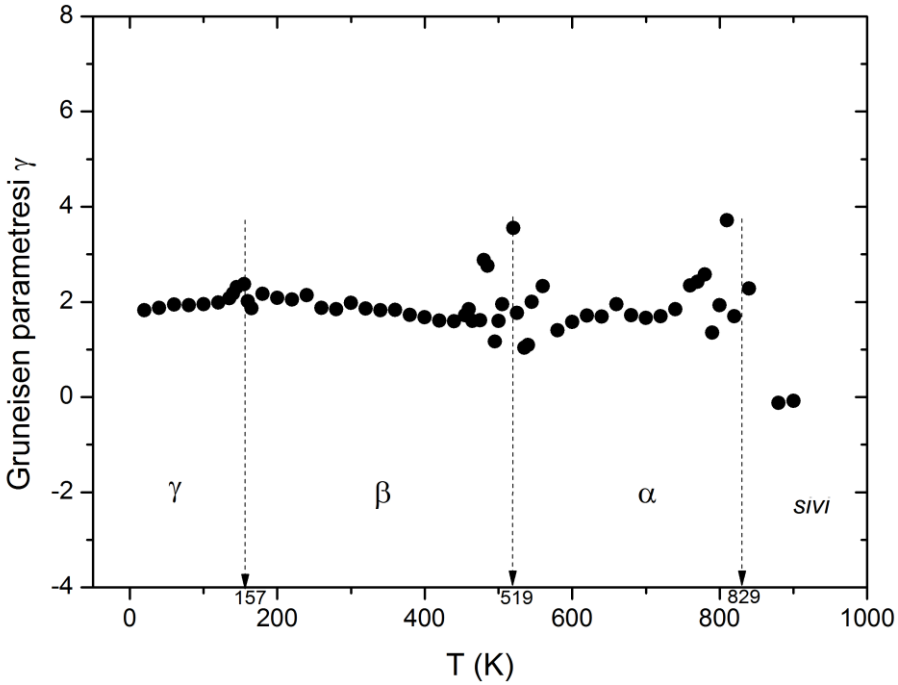
Şekil 4.18 Bulk Modülün sıcaklıkla değişimi

4.11 Grüneisen Parametresi

2. Bölümde ayrıntılarıyla açıklanan Grüneisen parametresi aşağıdaki şekilde de yazılabilir.

$$\gamma = \frac{\beta B V}{C_V} \tag{4.12}$$

Burada β termal hacim genleşmesi, C_V V hacmindeki hacimsel ısı kapasitesi ve B bulk modülüdür.

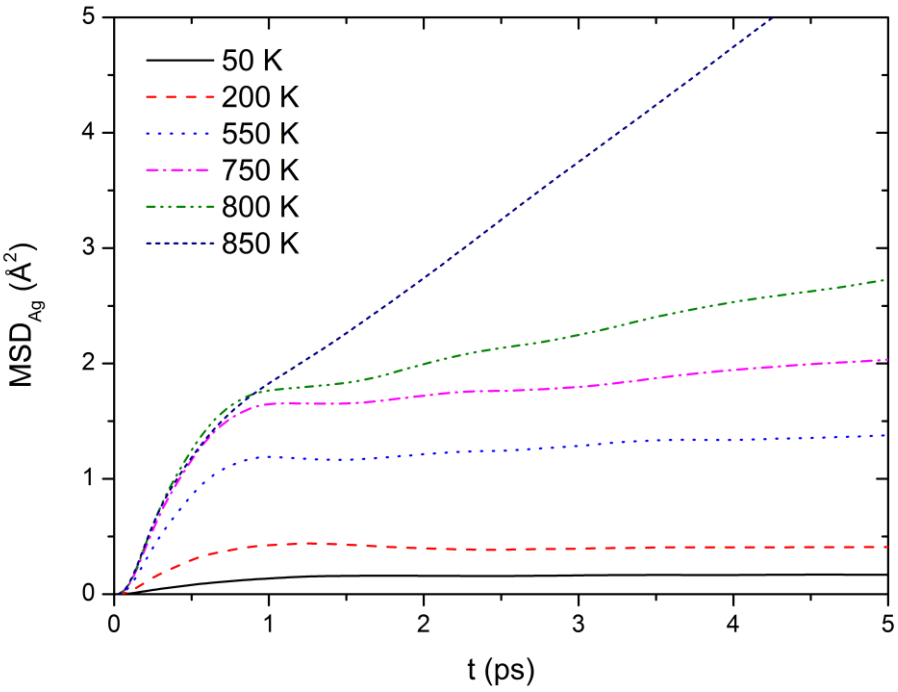


Şekil 4.19 Gruneissen parametresi

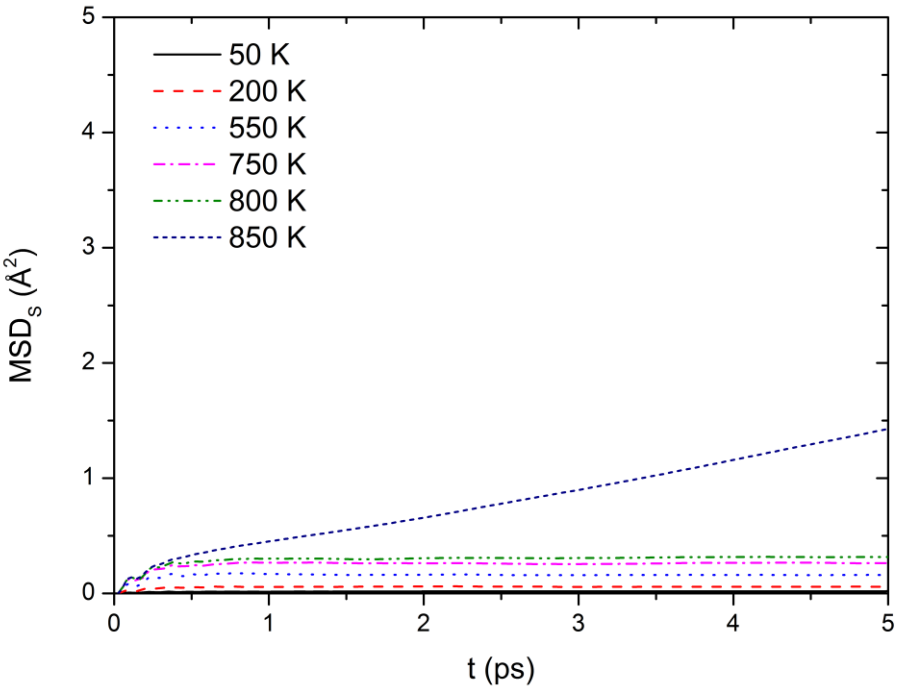
Elde ettiğimiz sonuçlardaki faz geçişlerine karşılık gelen sıcaklıklarda Grüneisen parametresindeki keskin değişimler yine faz geçişlerinin olduğu sıcaklıklarda görünmektedir.

4.12 Kare Ortalama Yerdeğiştirme

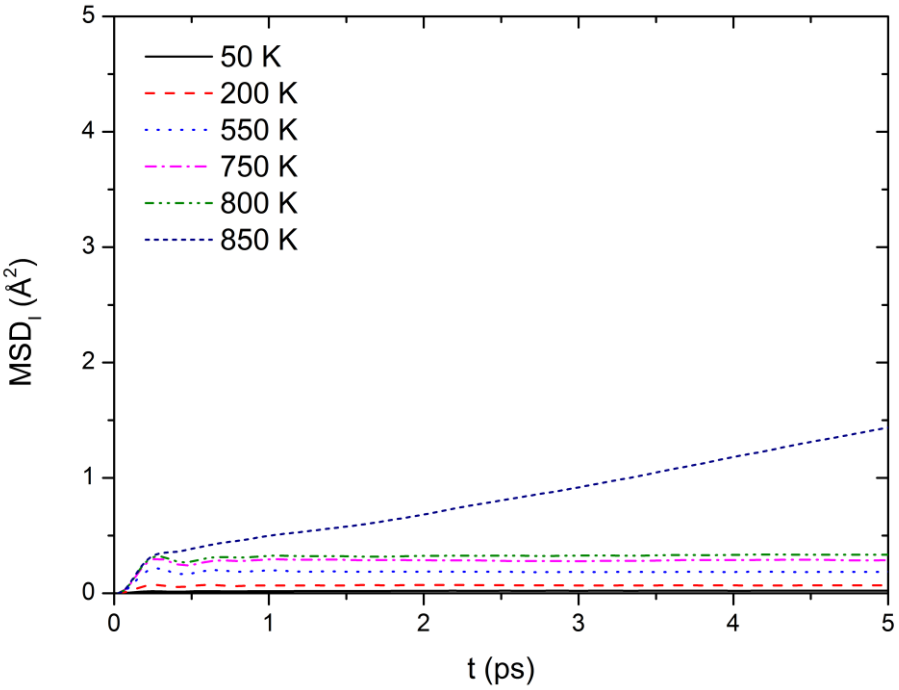
Ayrıntılarına 3. bölümde değindiğimiz kare ortalama yerdeğiştirmeye, elde edilen sonuçları herbir iyonun farklı fazlara karşılık gelen sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.20 Ag iyonlarının kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığa bağlılığı



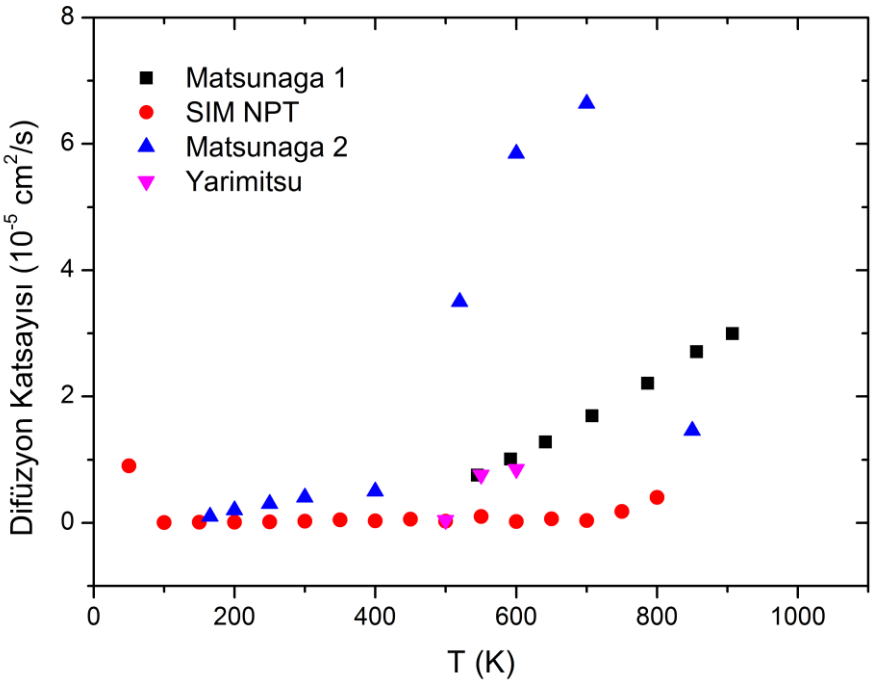
Şekil 4.21 S iyonlarının kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığa bağlılığı



Şekil 4.22 I iyonlarının kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığa bağlılığı

Kare ortalama yerdeğiştirme sonuçlarında Ag iyonlarının erimeye yakın 750Kden itibaren eğimden difüze olmaya başladıklarını, buna karşılık aynı sıcaklıklarda S ve I iyonlarının ise yer değiştirmedikleri görülebilir. Bu Ag_3SI molekülünün α fazında süperiyonikliğini yani farklı atomlardan oluşan molekülde bir atom grubunun daha mobil olmasını gösterir. Ayrıca 850 K de ise tüm Ag iyonlarına S ve I iyonları da eşlik edip yer değiştirmeye başlamışlar yani düzenin bozulup sistemin eridiğini gösterir.

4.13 Difüzyon Katsayısı

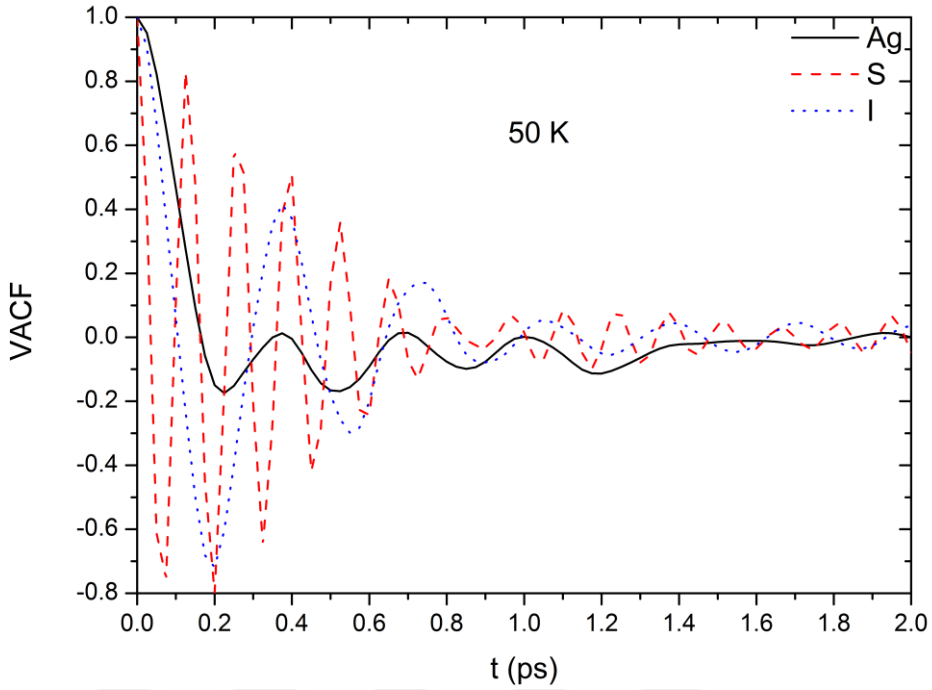


Şekil 4.23 Difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi [41]

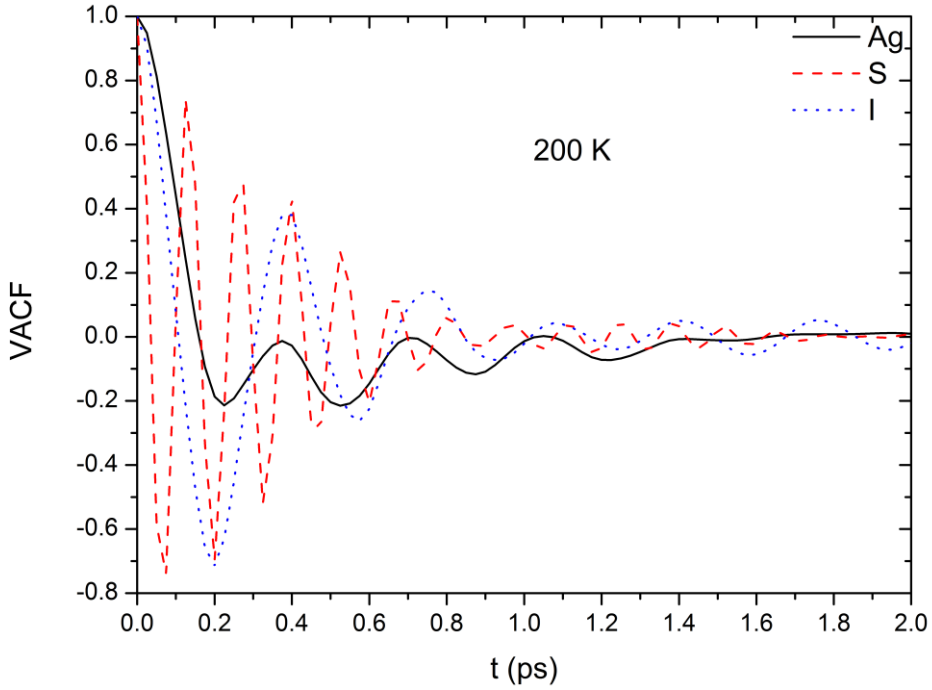
Difüzyon kaysayıları 2. bölümde ayrıntılı şekilde anlatıldığı gibi kare ortalama yerdeğiştirmenin eğiminden hesaplanmıştır. 800K'de erimeye yakın sıcaklıkta hafif bir yükseliş gözlenmekle beraber sonuçlar 800K'den sonra düzgün değerler vermemektedir.

4.14 Hız Oto Korelasyon Fonksiyonu

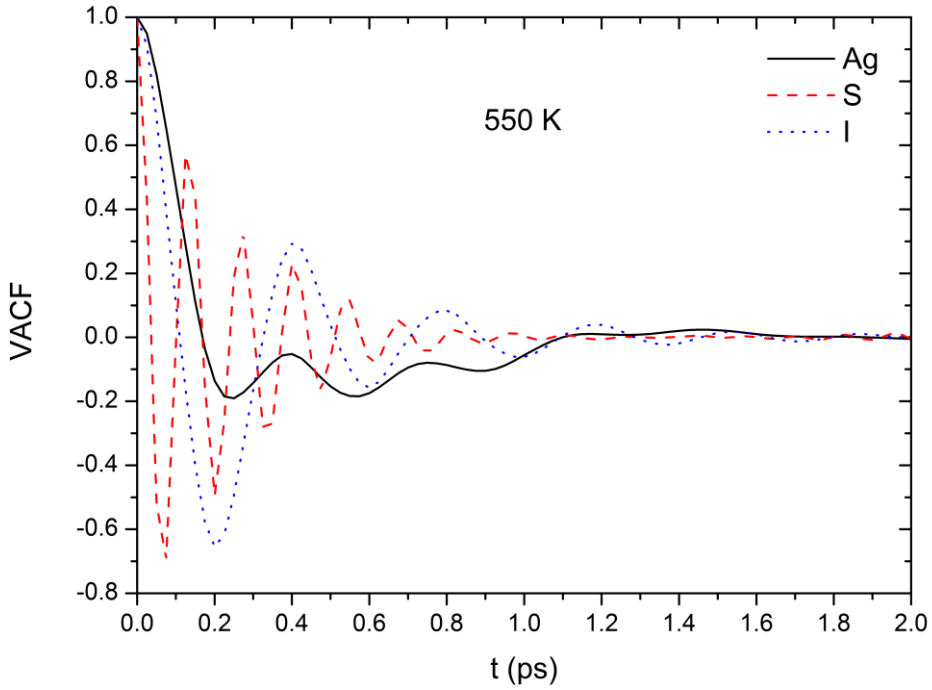
Hız oto korelasyon fonksiyonu (VACF) sistemin dinamik davranışını açıklar. Ag^{+}, S^{2-} ve I^{-} iyonlarının VACF'nun genliği, sıcaklığın artmasıyla azalır. Özellikle S^{2-} iyonlarının genliği tüm fazlarda en fazladır. Bu genellikle parçacıkların VACF'nın genliği büyük olduğunda bu parçacıkların hareketinin bir nokta etrafında titreştiğini göstermektedir [12].



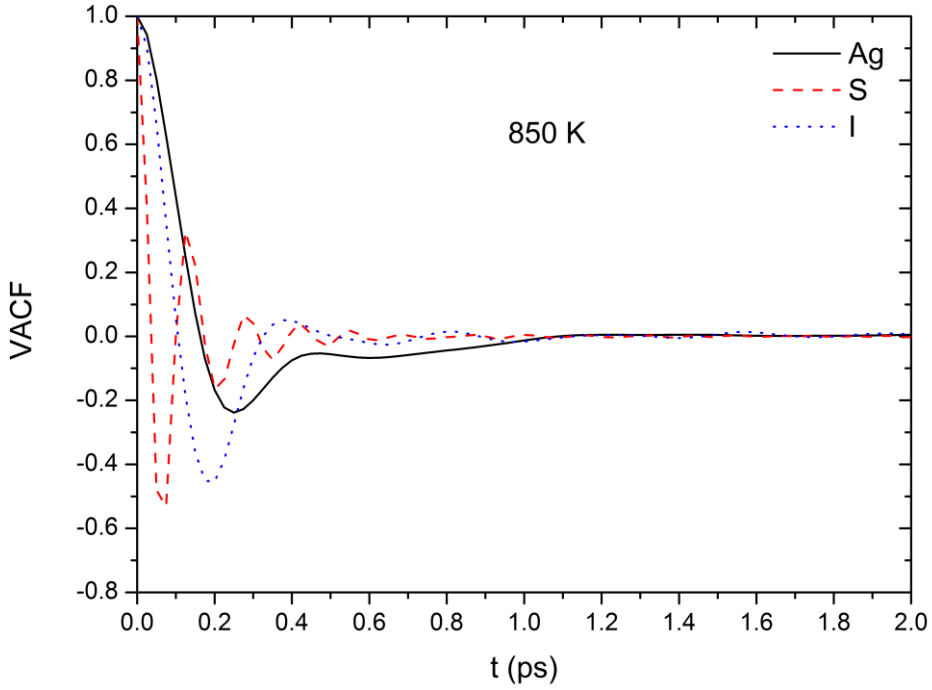
Şekil 4.24 Ag3SI iyonlarının 50 K'deki hız oto korelasyon fonksiyonları



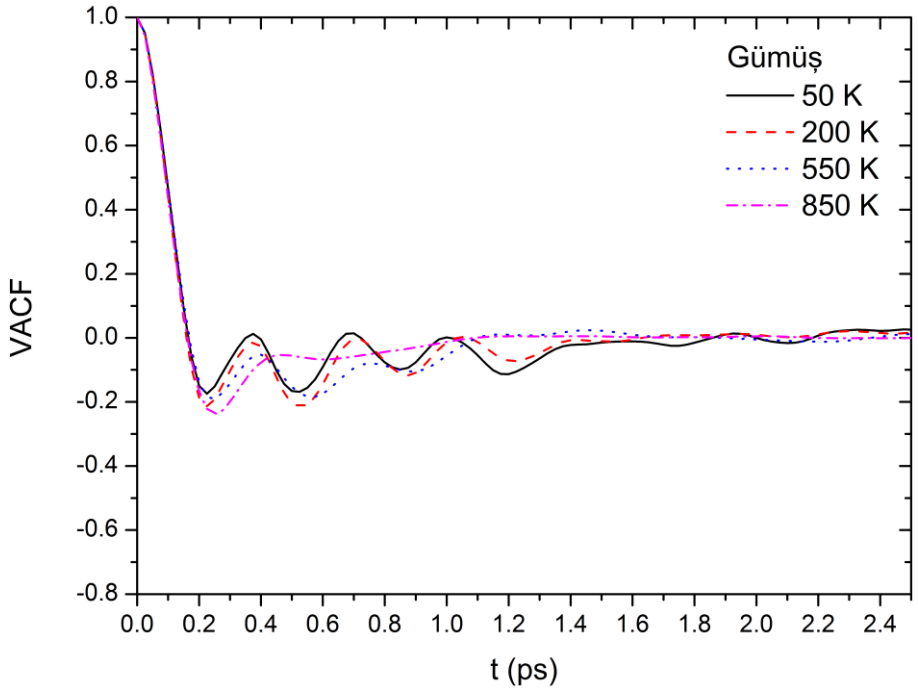
Şekil 4.25 Ag3SI iyonlarının 200 K'deki hız oto korelasyon fonksiyonları



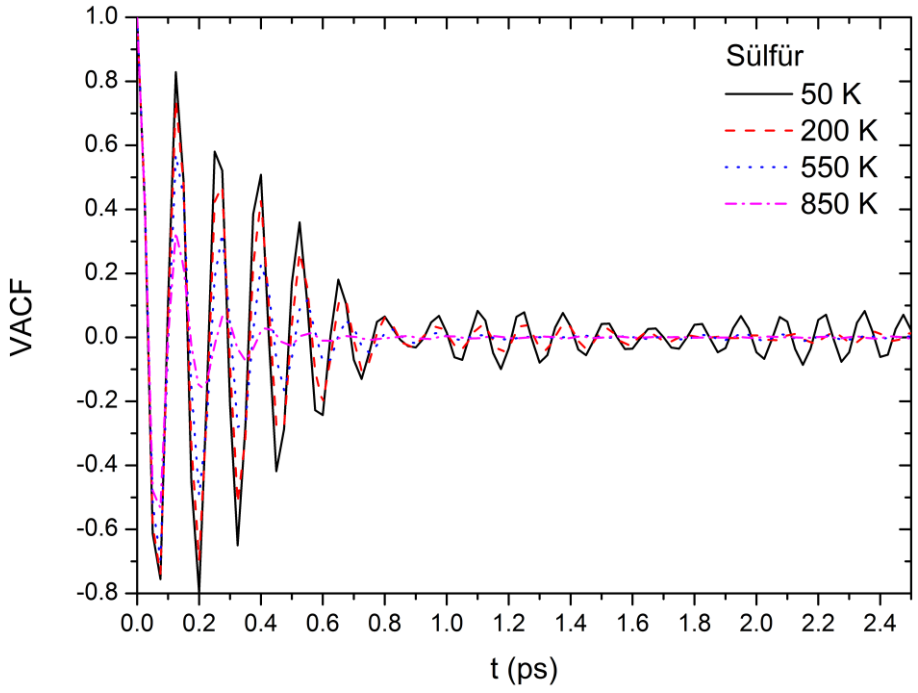
Şekil 4.26 Ag3SI iyonlarının 550 K'deki hız oto korelasyon fonksiyonları



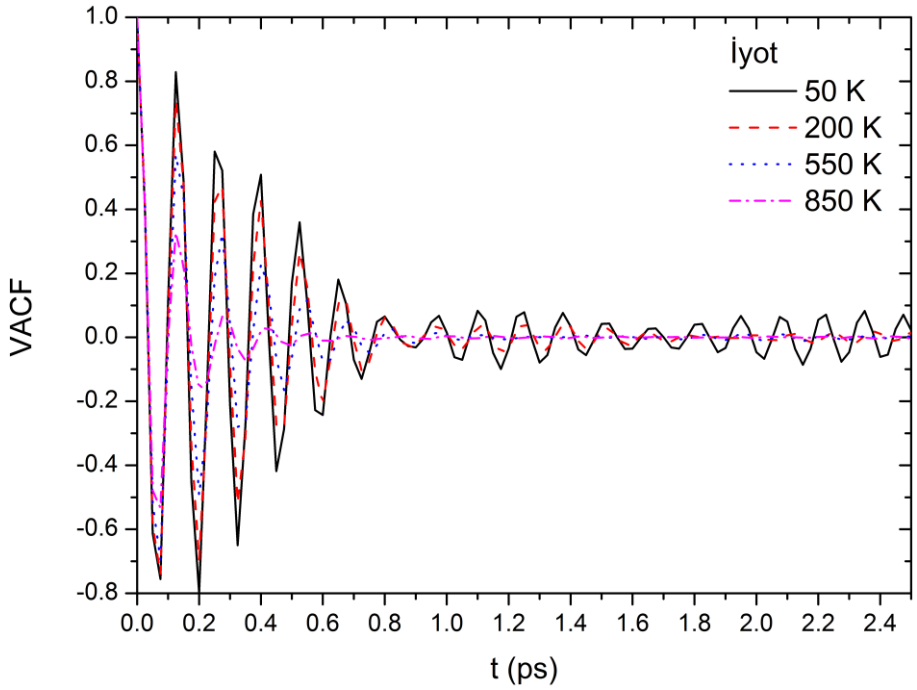
Şekil 4.27 Ag3SI iyonlarının 850 K'deki hız oto korelasyon fonksiyonları



Şekil 4.28 Gümüş yonlarının değişik sıcaklıklardaki hız oto korelasyon fonksiyonları



Şekil 4.29 Sülfür iyonlarının değişik sıcaklıklardaki hız oto korelasyon fonksiyonları

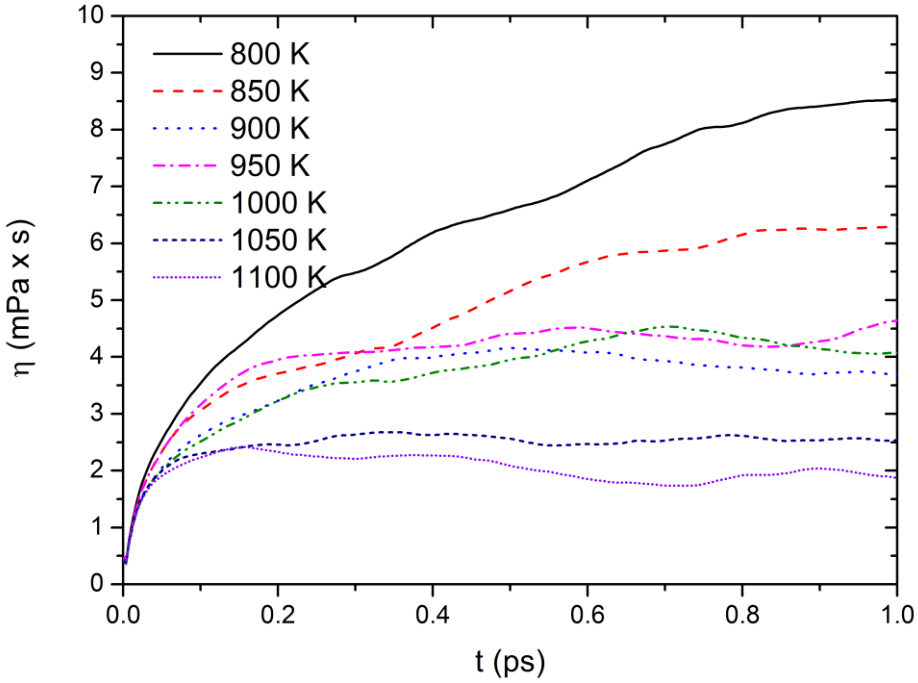


Şekil 4.30 İyot iyonlarının değişik sıcaklıklardaki hız oto korelasyon fonksiyonları

850 K'de artık atomlar zigzag hareketi yapmayıp düzenin bozulması nedeniyle VACF sıfır değerine gitmektedir. Yani sistemin eridiği açıkça görülmektedir.

4.15 Kayma Akışkanlığı

Simülasyon sıvı halde yoğunluk üzerinden NVE'de çalıştırılarak, bölüm 3 de açıklanan kayma akışkanlığı için erime sonrası sıcaklıklarda eğriler Şekil (4.31)'de grafiklendirilmiştir. Burada 900K den itibaren zamanla oluşan plato hesapların yakınsadığını göstermektedir. Literatürde başka Ag_3SI molekülü için hesaba rastlanmadığından karşılaştırılma yapılamamıştır. Ancak elde edilen sonuçların mertebesi diğer sistemlerle uyumludur.



Şekil 4.31 SACF'ndan elde edilen kayma akışkanlığının zamanla değişimi

4.16 Tartışma

Gümüş Sülfür İyodür (Ag_3SI) nın moleküler dinamik hesaplamalarından önce gümüş tabanlı olan süper iyonik malzemelerden AgI ve Ag_2S çalışılarak literatürde verilmiş olan VR potansiyel parametreleri test edildi [33]. Bu parametrelerden yola çıkarak yaptığımız hesaplamalar sonucunda Ag_3SI için yeni potansiyel parametreleri bulundu. Bulunan potansiyel parametreleri daha önceden belirlenen ve belli sıcaklık menzilinde denenmiş potansiyel parametreleri ile mertebe açısından nispetten yakın değerlerde olduğu görüldü. Yeni potansiyel parametreleri ile Ag3SI için şimdiye kadar hesaplanmamış fiziksel büyüklükleri hesaplandı. Elde ettiğimiz sonuçların var olan deneysel değerlerle uyum içinde olduğunu görüldü. Harun ve arkadaşlarının [37] daha önceden yaptığı ve bizim de hesabını tekrarladığımız ab-initio toplam enerji sonuçlarına Murnaghan denklemini fit ederek 0 K de Ag3SI nın bulk modulu hesaplandı. MD simülasyonundan elde ettiğimiz 0 K deki bulk modülü değeri bu değere göre biraz düşük bulundu. Literatürde Bulk modulu ile ilgili hiçbir çalışma veya deneysel değere saptanmadığı için Bulk modulunun sıcaklıkla değişimini de karşılaştıramadık ama yine de hesapladığımız değerler bulk modulusun sıcaklıkla tipik davranışını vermektedir. Bulk modülünün

sıcaklık ile değişiminin incelenmesi bir ilktir. Bu zamana kadar Ag_3SI yapılmış olan deneyler sadece sabit basınçta ısı kapasitesi, örgü sabitinin sıcaklıkla değişimi, difüzyon katsayısı ve hız otokorelasyon fonksiyonudur. Bizim belirlediğimiz yeni potansiyel parametreleri ile yapılan simülasyon sonuçları düşük ve yüksek sıcaklıklarda süperiyonik faz geçişlerinin yerini hemen hemen doğru göstermiştir. Ancak ısı kapasitesi değerleri daha yüksek çıkmış olmasına rağmen Dulong-Petit yasası ile uyum içindedir. Bu da hesaplamada bir ilktir. Hesaplanan örgü sabitinin sıcaklıkla değişimi, daha önce yapılan iki ayrı deneyin sonuçları ile uyum içindedir. Hatta NPT ile yaptığımız hesaplarda düşük sıcaklık bölgesindeki dalgalanmayı vermesi şaşırtıcıdır. Örgü sabitinin tüm sıcaklık menzilindeki eğimi deneysel sonuçlara yakın bulunmuştur. Ayrıca hesaplanan koordinasyon sayıları ve ne yakın komşu uzaklıkları da deneysel değerlere yakındır.

Sonuç olarak, hesapladığımız tüm fiziksel özelliklerin bu potansiyel ile hemen hemen tarif edilebileceğini gördük. Çünkü sonuçlarımızı destekleyecek deneysel verilere ihtiyaç vardır. Var olan deney sonuçları ile karşılaştırıldığında en önemli sonuç $\gamma \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$ ve $\alpha \rightarrow Sıvı$ faz geçişlerinin geniş bir sıcaklık menzilinde görülmesidir. Aynı zamanda kare ortalama yerdeğiştirmelerde süperiyonik karakter de erime öncesinde gözlenmiştir. Ama yine de bu tip çoklu faz geçişine sahip sistemleri tam olarak tanımlayacak bir potansiyel fonksiyonunun bulunduğu söylenemez. Ab-initio Moleküler dinamik simülasyonu yapmak, bu potansiyelden daha iyi netice vereceği kanaatindeyim. Bundan sonraki çalışmam bu yönde gelişecektir.

KAYNAKLAR

[1] Einstein A., (1967), "Thermodynamics in Einsteins's", Science, 157:509.

[2] Alder, B. ve Wainwright, T., (1957), "Phase transition for a hard sphere system", The Journal of Chemical Physics, 27:1208-1209.

[3] Alder, B. ve Wainwright, T., (1959), "Studies in molecular dynamics. I. General method", The Journal of Chemical Physics, 31:459-466.

[4] Perenthaler, E. ve Schulz H., (1981), "Anharmonic temperature factors up tu sixth order and atomic potentials in the fast ionic conductor alpha Ag_3SI", Solid State Ionics, 2: 43-46.

[5] Hoshino, S., Sakuma, T. ve Fujii, Y., (1978), "The Existence of the Order Phase in Superionics Conductor Ag_3SI", Journal of the Physical Society of Japan, 45:2, 705-706.

[6] Hoshino, S., Sakuma, T. ve Fujii, Y., (1979), "A Structura Phase Transition in Superionic Conductor Ag3SI", Journal of the Physical Society of Japan, 47: 1252-1259.

[7] Vashishta, P. ve Rahman, A., (1978), "Ionic motion in α AgI", Physical Review Letter, 40:1337-1340.

[8] Ihara, S. ve Suzuki, K., (1985), "Molecular Dynamics Study of Ag_3SI", Journal of the Physical Society of Japan, 54: 2607-2619.

[9] Hull, S., Keen, D., Gardner, N. ve Hayes, W., (2001), "The crystal structures of superionics Ag3SI", Journal of Physics:Condense Matter, 13:2295-2316.

[10] Keen, D. ve Hull, S., (2001), "Structural behaviour at the γ-β phase transition of Ag3SI", Journal of Physics: Condensed Matter, 13: L343-L347.

[11] Matsunaga, S., (2003), "Structural Properties in Ag_3SI: A Molecular Dynamics Study of Superionics and Molten Phase", Journal of the Physical Society of Japan, 72:1396-1402.

[12] Matsunaga, S. ve Madden, P., (2004), "Structural and transport properties in the Ag_3SI system: a molecular dynamics study of α, β and molten phases", Journal of Physics: Condensed Matter, 16:181-194.

[13] Hull, S., Keen, D., Madden, P. ve Wilson, M., (2007), "Ionic diffusion within α* and β phases of Ag_3SI,» Journal of Physics: Condensed Matter, 19: 406214-406230.

[14] Taylor, J., Zafiratos, C. ve Dubson, M., (2008), Fen ve Mühendislikte Modern Fizik, 2. Baskı, Okutman Yayıncılık, Ankara.

[15] Atkins, P. ve de Paulo, J., (2006), Atkin's Physical Chemistry, 8. Baskı., Oxford University Press, Oxford.

[16] Anslyn, E. ve Dogherty, D., (2005), Modern Physical Organic Chemistry, 1. Baskı, University Science Books, California.

[17] Parrinello, M., Rahman, A. ve Vashishta, P., (1983), "Structural Transition in Superionics Conductors", Physical Review Letters, 50:1073-1076.

[18] Vashishta, P., Ebbsjö, I., Dejus, R. ve Sköld, K., (1985), "Ionic motion in superionic Ag2S", Journal of Physics C.: Solid State Physics, 18: L291-L296.

[19] Allen, M. ve Tildesley, D., (1991), Computer Simulation of Liquids,1.Baskı, Oxford University Press, Newyork.

[20] Bottani, E.J. ve Tascon, J.M., (2008), Adsorption by Carbons, 1.Baskı, Elsevier, Oxford.

[21] Shool, D., ve Steckel, J., (2012), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Pratik Bir Giriş, 1. Baskı, Nobel Yayınları, Ankara.

[22] Koşucuoğlu, D., (2013), Sıvı Sistemlerin Yapısal Özelliklerinin Moleküler Dinamik Yöntemi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[23] Nose, S., (1984), "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble", Molecular Physics: An International at the Interface Between Chemistry and Physics, 52: 255-268.

[24] Refson, K., (2000), "Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers", Computer Physics Communications, 126: 310-329.

[25] Günay, S. D., (2009), Uranyum Dioksit'in Moleküler Dinamik Simülasyonu, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[26] Vocadlo, N. ve Price, G. D., (1994), "The Grüneisen parameter — computer calculations", Physics ofthe Earth and Planetaiy Interiors, 82: 261-270.

[27] Vocadlo, N, Poirer, J. ve Price, G.D., (2000), "Grüneisen parameters and isothermal equations of state", American Mineralogist, 85: 390-395.

[28] Grüneisen, E., (1912), "Theorie des festen zustandes einatomiger element", Annals Physik, 12: 257-306.

[29] Barron, T., (1955), "On the thermal expansion of solids at low temperature", Philosophical Magazine, 46: 720-734.

[30] Öztek, H. Ö., (2005), Sıvı Alkali Metallerin Tek Parçacık Dinamiği, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] Wang, J., Sun, Z., Lu, G. ve Yu, J., (2014), "Molecular Dynamics Simulations of the Local Structure and Transport Coefficents of Molten Alkali Chorides", The Journal of Physical Chemistry B, 118: 10196-10206.

[32] Nevins, D. ve Spera, F., (2007), "Accurate computation of shear viscosity from equilibrium molecular dynamics simulation", Molecular Simulation, 15: 1261-1266.

[33] Ebbsjö, I., Vashishta, P., Dejus, R. ve Sköld, K., (1987), "Inelastic neutron scattering and dynamics of ions in the super-ionic conductor Ag_2S", Journal of Physics C: Solid State Physics, 20: L441-L447.

[34] Öztek, H.Ö., Yılmaz, M. ve Kavanoz, H.B., (2016), "Preliminary result of transport properties calculation molten Ag-based superionics", 9th International Physics Conference of the Balkan Physics Union, İstanbul.

[35] Yılmaz, M., Öztek, H.Ö., ve Kavanoz, H.B., (2014), "Prelimary Result of Lindemann Criteria Calculation Ag Based Superionics", Türk Fizik Derneği 31. Uluslararası Fizik Kongresi, Bodrum.

[36] Stafford, A., Silbert, M., Trullas, J. ve Giro, A., (1990), "Potentials and correlation functions for the copper halide and silver iodide melts: I. Static correlations", The Journal of Physics: Condensed Matter, 2: 6631-6641.

[37] Erdinç, B. ve Akkuş, H., (2010), "Electronic and Optical Properties of γAg_3SI by Using First Prinsiples", Journal of the Korean Physics Society, 56: 796-800.

[38] Callister, W.D. ve Rethwisch, D.G., (2013), Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayınları, Ankara.

[39] Govers, K., Lemahov, S., Hou, M. ve Verwerft, M., (2008), "Comparison of interatomic potentials for UO_2 Part II: Molecular dynamics simulations", Journal of Nuclear Materials, 376: 66-67.

[40] Kavanoz, H.B., (2015), "Temperature Dependence of Thermodynamic Properties of Thallium Chloride and Thallium Bromide", High Temperature Materials and Processes, 34: 81-86.

[41] Yarimitsu, M. ve Aniya, M., (2010), "A Molecular Dynamics Study on Pressure Dependence of Ag Diffusion in Ag_3SI", Advances in Science and Technology, 72: 337-342.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hakan Ömer ÖZTEK

Doğum Tarihi ve Yeri : 02/05/1978, İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : hakanoztek@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Doktora	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005-….
Yüksek Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2001-2005
Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	1997-2001
Lise	Fen	Haydarpaşa Lisesi	1996

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2006 - …	Haliç Üniversitesi	Öğretim Görevlisi
2003 - 2005	Avrupa Koleji	Web Site tasarımcısı
2000 - 2003	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci

YAYINLARI

Bildiri

1. Oztek,H.O.,Yilmaz,M.,Kavanoz,H.B.(2016).”Preliminary Result of Transport Properties Calculation Molten Ag-based Superionics”, AIP Conference Proceedings, 1722:220021

2. Yilmaz,M.,Oztek,H.O.,Kavanoz,H.B.,(2014).”Preliminary Result of Lindemann Criteria Calculation Ag-based Superionics”, 31. Uluslararası Fizik Kongresi, Bodrum.

3. Oztek,H.O.,Kavanoz,H.B.,Akdere,U.,Yilmaz,M.,Tasseven,C.,(2010).” Molecular Dynamics Simulation of Thermal Properties of Ag3SI”, AIP Conference Proceedings,1203:252