

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**NANO-YAYLARIN YAPISAL PARAMETRELERE BAĞLI  
MEKANİK ÖZELLİKLERİ: MOLEKÜLER DİNAMİK  
SİMÜLASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AHMET YESEVİ KARABACAK**

**DENİZLİ, KASIM - 2021**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**NANO-YAYLARIN YAPISAL PARAMETRELERE BAĞLI  
MEKANİK ÖZELLİKLERİ: MOLEKÜLER DİNAMİK  
SİMÜLASYONU**

**YÜKSEK LİSANS**

**AHMET YESEVİ KARABACAK**

**DENİZLİ, KASIM - 2021**

**Bu tez alışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi  
Birimi tarafından 2019FEBE050 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

Ahmet Yesevi Karabacak

## ÖZET

**NANO-YAYLARIN YAPISAL PARAMETRELERE BAĞLI MEKANİK  
ÖZELLİKLERİ: MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
AHMET YESEVİ KARABACAK  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. SEVGİ ÖZDEMİR KART)**

**DENİZLİ, KASIM - 2021**

Bu tez çalışmasında elmas kristal düzeninde karbon ve silisyum nanoyaylar, ve bunların kor@kabuk şeklindeki nanoyayları tasarlanmıştır. Bunların bazı mekanik özelliklerini incelemek için izobarik (NPT) istatistik küme topluluğunda moleküler dinamik (MD) simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Atomlar arası etkileşimler Tersoff tipi potansiyel ile tanımlanmıştır. Elastik sınırları içerisinde potansiyel enerjinin küçük yerdeğiştirmeye karşı davranışından nanoyayların yay sabiti belirlenmiştir. Zor-zorlanma bağıntısından da yayların elastik modülleri hesaplanmıştır. Yay ve tel yarıçapları, yay aralığı ve dönme sayıları gibi geometrik parametrelerin mekaniksel özelliklere etkisi araştırılmıştır. Kabuk kalınlığı ve malzeme çeşidinin SiC bazlı kor@kabuk nanoyayların elastisite özelliklerine etkisi de incelenmiştir. Saf C ve Si, ve C@Si nanoyaylarının özellikleri ile karşılaştırıldığında, Si@C kor-kabuk nanoyayları elastik özellikleri iyileştirdiği MD simülasyon sonuçları göstermektedir. Kanonik (NVT) istatistik topluluğu MD simülasyon yöntemi ile Si nanoyayına ısıtma işlemi uygulanarak, toplam enerji, ısı kapasitesi ve çift dağılım fonksiyonunun davranışı tayin edilmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen simülasyon sonuçları orjinal olup, deneysel çalışmalara öncülük etme potansiyelindedir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Moleküler Dinamik Simülasyonu, Kor-Kabuk Nanoyay, LAMMPS Paket Programı, Tersoff Potansiyeli, Young Modülü, Elmas yapı, Yay Sabiti.

# ABSTRACT

## MECHANICAL PROPERTIES OF NANO-SPRINGS BASED ON STRUCTURAL PARAMETERS: MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION

MSC THESIS

AHMET YESEVİ KARABACAK

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. SEVGİ ÖZDEMİR KART)

DENİZLİ, DECEMBER 2021

In this thesis, carbon and silicon nanosprings in diamond crystal structure and their core@shell nanosprings have been designed. Molecular dynamics (MD) simulations have been performed on isobaric (NPT) statistical ensemble to examine some of mechanical properties. Interatomic interactions are described by the Tersoff type potential. The spring constant of nanosprings is determined from the behavior of the potential energy as a function of small-displacement within the elastic limits. The elastic modulus of the springs are calculated from the stress-strain relationship. The effects of structural parameters, such as spring and wire radii, spring spacing and rotational numbers on mechanical properties are examined. The effects of shell thickness and material type on the elasticity properties of SiC based core@shell nanosprings are also investigated. Compared with the properties of pure C and Si, and C@Si nanosprings, our MD simulation results show that Si@C core-shell nanosprings improve elastic properties. The behaviors of the total energy, heat capacity and pair distribution function are identified by applying the heating process to the Si nanospring with the canonical (NVT) statistical ensemble MD simulation method. The simulation results obtained in this thesis study are original and have the potential to lead to experimental studies.

**KEYWORDS:** Molecular Dynamics Simulation, Core-Shell Nanospring, LAMMPS Package Program, Tersoff Potential, Young's Modulus, Diamond Structure, Spring Constant.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	v
TABLO LİSTESİ .....	vii
SEMBOL LİSTESİ .....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER .....	5
2.1 Malzeme Bilimi Simülasyon Modelleri .....	5
2.1.1 Sonlu Elemanlar Analizi .....	5
2.1.2 Monte Carlo Yöntemi .....	6
2.1.3 Ab Initio Yöntemi .....	6
2.1.4 Moleküler Dinamik Yöntemi.....	7
2.2 Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi .....	8
2.2.1 MD Başlangıç Koşulları .....	11
2.2.2 Newton Dinamiği.....	14
2.2.3 Hamiltonyen Dinamiği: .....	15
2.2.4 Atomik Etkileşim Potansiyelleri .....	17
2.2.4.1.1 Lennard-Jones Potansiyeli .....	19
2.2.4.2 Çoklu Cisim Etkileşim Potansiyelleri .....	21
2.2.4.2.1 Gömülü Atom Modeli.....	22
2.2.4.2.2 Finnis ve Sinclair Potansiyeli .....	24
2.2.4.2.3 Sutton-Chen Potansiyeli .....	25
2.2.4.2.4 Stillinger-Weber Potansiyeli.....	26
2.2.4.2.5 Tersoff Potansiyeli .....	28
2.2.5 Nümerik Yöntemler .....	31
2.2.5.1 Verlet Algoritması.....	33
2.2.5.2 Hız-Verlet Algoritması.....	35
2.2.6 İstatistik Kümeler.....	36
2.2.6.1 Genişletilmiş Hamiltonyen Methodu .....	37
2.2.7 Simülasyon Yazılımları .....	40
2.2.7.1 LAMMPS Paket Programı .....	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	45
3.1 Hesaplama Yöntemi .....	45
3.2 Mekaniksel özellikler .....	50
3.2.1 Çekme testi .....	50
3.2.2 Zor ve Zorlanma .....	51
3.2.3 Zor-Zorlanma Eğrisi .....	52
3.2.4 Elastik ve Plastik Değişim .....	53
3.2.5 Elastik Modülü.....	55
3.3 Termal Özellikler .....	55
3.3.1 Çift dağılım fonksiyonu .....	55
3.3.2 Isı kapasitesi.....	58
3.4 Yay Fiziği .....	60

<b>4. VERİLER VE YORUM.....</b>	<b>62</b>
4.1 Mekaniksel Özellikler .....	63
4.1.1 Çekme Deneyi Sonuçları .....	63
4.1.2 Yay Sabiti .....	67
4.1.3 Elastik Modülü.....	73
4.2 Termal Özellikler .....	80
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>84</b>
<b>6. EKLER.....</b>	<b>87</b>
1. Nanoyay Modelleme Arayüzü.....	87
<b>7. KAYNAKLAR.....</b>	<b>90</b>
<b>8. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>97</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Simülasyon Yöntemleri .....	7
Şekil 2.2: Moleküler Dinamik Simülasyon Algoritması .....	10
Şekil 2.3: Periyodik sınır koşulu .....	13
Şekil 2.4: Lennard Jones potansiyeli .....	20
Şekil 2.5: Elmas kristal yapısı .....	30
Şekil 2.6: LAMMPS çalışma akış şeması .....	44
Şekil 3.1: Nanoyay parametreleri. ....	46
Şekil 3.2: Nanoyayların şematik görünüşleri. ....	48
Şekil 3.3: (a) Çekme yükü ve (b) basma yükü altında oluşan şekil değişimi...51	
Şekil 3.4: Zor-Zorlanma eğrisi.....	54
Şekil 3.5: Çift dağılım fonksiyonu.....	56
Şekil 3.6: $g(r)$ çift dağılım fonksiyonu; a) katı kristaller, b) katı amorf yapılar, c) sıvı ve c) gaz fazları için.....	57
Şekil 3.7: Pürüzsüz yatay bir yüzey üzerindeki bir sarmal yaya bağlı m kütleli bir cisim gerildiğinde veya sıkıştırıldığında, cisim üzerine etkiyen geri çağırıcı $F$ kuvvetin gösterimi. ....	61
Şekil 3.8: Sıkıştırılan yayda depolanan U potansiyel enerjisi ve serbest bırakıldığında $K$ kinetik enerjiye aktarımı.....	61
Şekil 4.1: C nanoyaya uygulanan çekme işlemi sürecinde aldığı bazı zorlanma durumundaki görüntüleri.....	65
Şekil 4.2: 10 K sıcaklığında NY modeli yapısındaki C ve Si nanoyayların zor-zorlanma ilişkisi.....	66
Şekil 4.3: NY modeli yapısındaki C nanoyayın 10 K, 250 K, 500 K ve 1000 K sıcaklıklarında zor-zorlanma ilişkisi.....	66
Şekil 4.4: NY modeli yapısındaki Si nanoyayın 10 K, 250 K, 500 K ve 1000 K sıcaklıklarında zor-zorlanma ilişkisi.....	67
Şekil 4.5: NY modeli yapısındaki C nanoyayın 10 K sıcaklığında potansiyel enerjinin yer değiştirmeye göre davranışı.....	68
Şekil 4.6: NY modeli yapısındaki Si nanoyayın 10 K sıcaklığında potansiyel enerjinin yer değiştirmeye göre davranışı.....	69
Şekil 4.7: 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların $k$ (N/m) yay sabitinin $r$ (Å) tel yarıçapına göre davranışı.....	70
Şekil 4.8: 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların $k$ (N/m) yay sabitinin $R$ (Å) yay yarıçapına göre davranışı. ....	71
Şekil 4.9: 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların $k$ (N/m) yay sabitinin $P$ (Å) yay aralığına göre davranışı.....	71
Şekil 4.10: 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların $k$ (N/m) yay sabitinin $N$ dönme sayısına göre davranışı. ....	72
Şekil 4.11: NY modelindeki C ve Si nanoyayların $k$ (N/m) yay sabitinin $T$ (K) sıcaklığına göre değişimi.....	72
Şekil 4.12: NY model yapısındaki C@Si bazlı kor@kabuk nanoyayların $k$ (N/m) yay sabitinin kabuk kalınlığına göre davranışı.....	75
Şekil 4.13: NY model yapısındaki Si@C bazlı kor@kabuk nanoyayların $k$ (N/m) yay sabitinin kabuk kalınlığına göre davranışı.....	75

<b>Şekil 4.14:</b> NY modeli yapısındaki Saf C ve Si nanoyaylar ile Si1@C3 ve C1@Si3 kor-kabuk nanoyayların 10 K sıcaklığında zor-zorlanma ilişkisi. ....	76
<b>Şekil 4.15:</b> 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların E (GPa) elastik modülünün r (Å) tel yarıçapına göre davranışı. ....	77
<b>Şekil 4.16:</b> 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların k (N/m) yay sabitinin R (Å) yay yarıçapına göre davranışı. ....	78
<b>Şekil 4.17:</b> 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların k (N/m) yay sabitinin P (Å) yay aralığına göre davranışı. ....	78
<b>Şekil 4.18:</b> 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların k(N/m) yay sabitinin N dönme sayısına göre davranışı. ....	79
<b>Şekil 4.19:</b> NY modelindeki C ve Si nanoyayların E(GPa) elastik modülünün T (K) sıcaklığına göre değişimi. ....	79
<b>Şekil 4.20:</b> NY model yapısındaki C@Si bazlı kor@kabuk nanoyayların E (GPa) elastik modülünün kabuk kalınlığına göre davranışı. ...	80
<b>Şekil 4.21:</b> NY model yapısındaki Si@C bazlı kor@kabuk nanoyayların E (GPa) elastik modülünün kabuk kalınlığına göre davranışı....	81
<b>Şekil 4.22:</b> NY modelindeki Saf Si nanoyayının toplam enerjisinin sıcaklığa bağımlılığı. ....	81
<b>Şekil 4.23:</b> NY modelindeki Saf Si nanoyayının molar ısı kapasitesinin sıcaklığa bağımlılığı. ....	82
<b>Şekil 4.24:</b> NY modelindeki saf Si nanoyayının g(r) çift dağılım fonksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı. ....	83
<b>Şekil Ek 1:</b> . Nanoyay modelleme programının arayüz görünümü. ....	87

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> Si ve C elemetleri için Tersoff potansiyel parametreleri .....	31
<b>Tablo 2.2:</b> Nümerik yöntemler .....	32
<b>Tablo 2.3:</b> MD yazılımları .....	42
<b>Tablo 3.1:</b> Yapısal parametrelere göre tasarlanan saf C ve Si nanoyay modelleri .....	47
<b>Tablo 4.1:</b> Saf Si ve C nanoyay ve C-Si bazlı kor@kabuk nanoyayların atom sayıları ve oranları .....	64
<b>Tablo 4.2:</b> Farklı model yapılarındaki C ve Si nanoyayların 10 K sıcaklığındaki yay sabiti $k$ (J/m <sup>2</sup> ) ve Young Modülü $E$ (GPa). .....	74
<b>Tablo 4.3:</b> Si-C bazlı kor@kabuk yapılı nanoyayların 10 K sıcaklığındaki yay sabiti $k$ (J/m <sup>2</sup> ) ve Young Modülü $E$ (GPa). .....	74

## SEMBOL LİSTESİ

$m$	:	Kütle
$t$	:	Zaman
$F$	:	Kuvvet
$k$	:	Yay sabiti
$x$	:	Yer değişimi
$H$	:	Hamiltonyen
$G$	:	Gibbs Entropisi
$p$	:	Momentum
$q$	:	Momentum
$r$	:	Konum
$U(r)$	:	Potansiyel enerji
$k_B$	:	Boltzman sabiti
$\sigma$	:	Zor
$\epsilon$	:	Zorlanma
$Y$	:	Young Modülü
$E$	:	Toplam enerji
$V$	:	Moleküller arasındaki potansiyel enerji
$n$	:	Yayın dönme sayısı
$P$	:	Yay aralığı
$r$	:	Tel yarıçapı
$R$	:	Yay yarıçapı
$T$	:	Sıcaklık

## ÖNSÖZ

Danışmanlığımı üstlenen tez çalışması boyunca bilimsel katkıları ile bana destek olan ve her aşamada emeğini ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART'a teşekkürlerimi sunarım.

Teze katkıda bulunan ve problemlerin çözümünde yardımcı olan sayın Prof. Dr. Hasan Hüseyin KART'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tezin başlangıcından itibaren tez konusu araştırma ve değerlendirmede önerileri ile destek olan sayın Prof. Dr. Mehmet ORHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın yapım ve yazım aşamalarında birçok konuda yardımcı olan arkadaşım Alpay UZEL'e teşekkür ederim.

Tez konusunu destekleyen Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimine (PAÜ-BAP- 2019FEBE050) teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar her an yanımda olup, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

# 1. GİRİŞ

Endüstriyel ihtiyaç ve teknolojik imkanların artması ile nanobilim ve nanoteknoloji konusundaki gelişmeler son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Metrenin milyarda biri anlamına gelen nano boyutta gözlem yapmak için çok özel teknik deneysel ölçümlere ve mikroskopik boyutta simülasyon hesaplama yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Nanometre seviyesinde planlanan gözlem ve analizler önemlidir, çünkü bu boyutta madde makro yapılarına göre oldukça farklı ve/veya iyileştirilmiş özellikler göstermektedir. Nano-sistemin fiziksel özellikleri ebadına, şekline, örgü parametresine ve morfolojik yapısına göre değişmektedir. Yeni nanomalzemeleri tasarlamak ve üretmek için bunların yapısal, mekanik ve termal özelliklerinin iyi anlaşılması gerekir. Çeşitli deneysel teknikler geliştirilmesine rağmen, bu sistemlerin genel atom boyutlarında davranışları halen anlaşılmamıştır. Hesaplamalı simülasyon yöntemleri sadece yeterli ve doğru mikroskopik bilgiler vermekte kalmaz, istenilen büyüklükte ve yapıda nanoyapıların tasarlanmasına olanak sağlar.

Nanoyaylar makro düzeydeki benzerlerinden farklı olarak daha verimli ve kullanışlı özellikler göstermektedir. Nanoyayların etkinliği önce doğadaki birçok olayda gözlemlenmiştir. Tüm memeli canlılarda bulunan elastin proteini nanoyay gibi davranmaktadır. Damarların ve akciğerlerin genişleyip büzülmesinde nanoyay davranışı sergilemektedir. Kendi boyutunun sekiz katına kadar uzama kapasitesine sahiptir (Baldok 2011). Nanoyaylar esnektir, sıkıştırma yolu ile enerji depolamaktadır ve ileride kimyasal pillerin yerini alabilirler (Hill 2006). Yüksek yüzey-hacim oranının büyük olması nedeniyle, katalizör uygulamalarında yer almaktadır. Çok küçük kuvvetlerde bile salınım yaptıklarından sıvı ve gazın fiziksel hareketini izleyen nanosensörlerde kullanılabilirler (Liu ve diğ. 2014, Foncesa ve Douglas 2004). Ayrıca nanoyaylar elektromanyetik dalgalarla etkileşime girmektedirler. Bu özelliğiyle güneş enerjisini verimli kullanma gibi farklı alanlarda teknolojiye katkı sağlayabilirler (Kuhdiyev ve Bayındır 2015).

Nano bilim, mikroskobik aygıt yapılarını ve işlevlerini nano boyuta taşımayı amaç edinmiştir. Sarmal yaylar yapısal hafızası olan elastik metal objelerdir. Bunların mekanik enerjiyi depolaması ve açığa çıkarması birçok teknolojik uygulamalara yol açmıştır. Ayrıca, mekanik enerjiyi nano boyutta kontrol edebilme nano-uygulamalarda önemli bir adım olacaktır. Son yıllarda, sarmal yayların nano boyutta üretilmesi ve bilimsel çalışmaları oldukça büyük bir ilgi toplamıştır. Özellikle, karbon nano sarmallar (carbon nanocoil, CNC) veya helis çok katlı karbon nanotüpler (helical multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs) veya diğer bir deyişle karbon nanoyaylar (Carbon nanosprings, CNS) mükemmel elektro-mekanik özelliklerine sahip olmasından dolayı süper güçlü fiber, kütle sensörü, elektromanyetik alan emisyon cihazı, enerjiyi muhafaza ve depolama, gaz ve optik sensörler, nano mekanik ve elektromanyetik aygıtlar gibi birçok teknolojik alanda uygulama hedefi bulurken, bir çok deneysel çalışmaların ilgi odağı haline gelmiştir (Sun ve diğ. 2016). Volodin ve arkadaşları (2004), 170 nm çaplı helis karbon nanotüpün (helically coiled carbon nanotube, HCCNT) Young modülünü 0,7 TPa civarında atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscope, AFM) ile ölçmüşlerdir. MWCNT iki adet AFM (atomic force microscope) manivela arasına yerleştirip düşük oranda zorlanma uygulandığında linear olmayan yay benzeri % 42 oranında uzama göstermiş olup, plastik bir değişim yaşamamıştır (Chen ve diğ. 2003). Poggi ve arkadaşları (2004) AFM mikroskobu ile tek karbon nanoyayın sıkıştırma tepkisini ve rezonans frekanslarını ölçmüşler ve karbon nanoyayın burulma davranışı gözlemlemişlerdir. Diğer bir yanda, elmas benzeri karbon (diamond-like carbon, DLC) yapısı Raman spektrumu ölçümü ile kanıtlanmış olup, bu yapı odaklanmış iyon demeti kimyasal buhar depolama yöntemi (focused-ion-beam chemical vapor deposition, FIB-CVD) ile Young modülü 100 GPa değerinde olduğu gösterilmiştir (Fujita ve diğ. 2001). Yang ve arkadaşları (2004) kendileri geliştirdikleri yöntemle elde ettikleri nano yaylarda başlangıç boyutunun 3-15 katına kadar elastik değişim gözlemlemiş ve bunu süper-elastik özellik olarak adlandırmışlardır. Nakamatsu ve arkadaşları (2007) DLC nano yaylarını (çapları 80-130 nm) FIB-CVD yöntemi ile üretmişler ve bunların mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Bu yapıların kesme modülünü ise 70 GPa olarak tespit etmişler ki, bu çelikten yapılmış geleneksel sarmal yayınının değerine çok yakındır.

Teorik çalışmalara baktığımızda, Kirchhoff rod modelin nanoyaylar için uygun olabileceği önerilmiş ve Chen ve arkadaşları (2003) tarafından gözlemlenen

geometrik yapılı HCCNT nano yapıların Young modülünü 6,88 GPa olarak hesaplanmıştır (Foncesa ve Douglas 2004). Sanada ve arkadaşları (2008) sarmal yay yarıçapı 325 nm ve boyu 1080 nm olan bir HCCNT' nin Young modülünü 4,5 GPa olarak sonlu elemanlar yöntemi (Finite Element Method, FEM) ile bulmuşlardır. Liu ve arkadaşları (2011) ise HCCNT'nin maksimum %60 uzama ve % 35 sıkışma zorlanmaları gösterebileceğini atomik kuantum simülasyon yöntemi ile teyit etmişlerdir. Moleküler Mekanik (MM) çalışması HCCNT yapısının sarmal yarıçapı arttığında yay sabitinin artacağını, fakat elastik ve kopma zorlanmalarının değişmeyeceğini rapor etmiştir (Ghaderi ve Hajiesmaili 2012). Son yıllarda, sıcaklık ve eğim açısının üç farklı HCCNT'nin çekme özelliklerine etkisi klasik moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemi ile çalışılmıştır (Shahini ve diğ. 2017). Wu ve arkadaşları (2018) farklı CNT-kiralite yapıları altı tane HCCNT'nin gerilme karakterleri MD simülasyon yöntemi ile incelemişler ve her kiralite yapısının farklı zor-zorlanma ilişkisi, burulma dengesizliği ve nano-menteşeye benzer plastik özelliği gösterdiğini rapor etmişlerdir. Anlaşıldığı üzere, elmas benzeri karbon nanoyayların literatürde herhangi bir hesaplamalı simülasyon çalışması yer almamaktadır.

Ayrıca, Si bazlı nanoyayları Co metali ile ince bir tabaka şeklinde kimyasal buhar depolama yöntemi ile kaplayıp, elektromekaniksel çalıştırıcıyı nanoboyutta tasarlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Sigh 2004). Daha sonraları, Si nanoyayları ZnO ile ince bir tabaka halinde kaplanıp, kimyasal-rezistans özellikleri incelenmiştir (Dobrokhotov ve diğ. 2012). Anlaşılacağı üzere, kor@kabuk yapıda nanoyayların teorik olarak modellenmesi ve fiziksel özelliklerinin karakterize edilmesi literatürde bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasında ana amacımız, MD simülasyon yöntemini kullanarak farklı yapısal parametreler ile tasarlanan nanoyayların yapısal, termodinamik ve erime özelliklerinin elde edilmesinin yanı sıra, farklı sıcaklıklarda bazı mekanik özelliklerinin belirlenmesidir. Bu tez çalışmasında elmas örgü yapısında karbon ve silisyum nanoyaylar model sistem olarak seçilmiştir. Ayrıca C malzemenin Si malzemesi ile kor@kabuk (Si@C ve/veya C@Si) yapısında oluşturdukları nanoyayların fiziksel özellikleri ilk defa bu çalışmada irdelenmiştir. Young modülü gibi mekanik özellikleri ve çekme işlemi uygulanarak enerji depolama özellikleri (yay



sabitini elde etme gibi) araştırılmıştır. Bu özelliklerin yapısal parametrelere göre değişimi incelenmiştir.

Nanoyay yapılarının modellenmesi konusunda görsel ara yüzü (GUI) olan bir yazılım programı hazırlanmış olup, diğer araştırmacıların daha kolay bir şekilde nanoyayları oluşturmasını sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında; 2. Bölümde MD simülasyon yöntemi ile ilgili detaylı teorik bilgiler verilmiş olup, hareket denklemleri, algoritmalar, atomlar arası etkileşim potansiyel fonksiyonları anlatılmıştır. 3. bölümde tasarlanan nanoyaylar hakkında bilgi verilmiş olup hesaplama yöntemi detaylıca anlatılmıştır. 4. bölümde MD simülasyon çalışmasında elde edilen veriler sunulmuş olup, detaylıca sonuçlar tartışılmıştır. Son bölümde ise tezin önemi ve sonucu verilmiştir.

## 2. TEORİK BİLGİLER

### 2.1 Malzeme Bilimi Simülasyon Modelleri

Doğadaki dört temel kuvvetin etkisi ile maddelerde şu etkileşimler oluşur: elektromanyetik, güçlü nükleer, zayıf nükleer ve kütle çekimi. Malzeme bilimi açısından ilk kuvveti dikkate almak yeterlidir. Dolayısıyla herhangi bir materyal etkileşimleri elektron, çekirdek ve atomlar arasında oluşan elektro-manyetik ilişkiler ile sınırlanmış olur. Diğer kuvvetlerin etkisi oldukça az olup nadiren bazı araştırma konularına dahil edilir.

Hesaba dayalı simülasyonlar teorik modeller ile deneysel ölçümler arasında bir köprü görevinde bulunur. Bu yöntem ile doğa olayları basitleştirilerek ve kontrol altında tekrar modellenerek üretilir. Diğer bir deyişle, materyal etkileşimleri belirlenerek malzeme ve sistemlerin fiziksel özellikleri tahmin edilir. Zor şartlarda ölçülmesi mümkün olmayan durumlarda bu modelin önemi büyüktür. Sistem boyutu ve zaman ölçeklendirmesine göre Şekil 2.1’de verildiği üzere birçok simülasyon yöntemleri bulunmaktadır. Simülasyon modelin sistem özelliklerini deneye yakın seçilmesi ve uyarlanması eldeki problemin çözümünde oldukça önemlidir. Bu yöntemlerden en yaygın olanları; Sonlu Elemanlar Analizi, Monte Carlo Yöntemi, Moleküler Dinamik ve Ab Initio Yöntemidir. Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, bu dört yöntemin sistemin büyüklüğü ve simülasyon zamanına göre avantajları ve kısıtlamaları bulunur. Zaman ve büyüklük ölçeği arttıkça temel bilimlerden mühendislik uygulamalarına doğru bilimsel disiplinler değişmekte olup, seçilen simülasyon yöntemleri de farklılık arz etmektedir.

#### 2.1.1 Sonlu Elemanlar Analizi

Sonlu elemanlar yöntemi fizik ve mühendislik problemlerinde kullanılan sayısal analiz çözüm yöntemidir. Bu yöntem ile sistem çok küçük parçalara ayrılır ve zor, zorlanma, sıcaklık, basınç gibi değişkenler hesaplanır. Her bir parçacığın davranışını tahmin etmek için matematiksel denklemler oluşturulur ve fonksiyonlar polinom şeklinde seçilir. Gerçek sistemin davranışı belirlemek için tüm parçaların

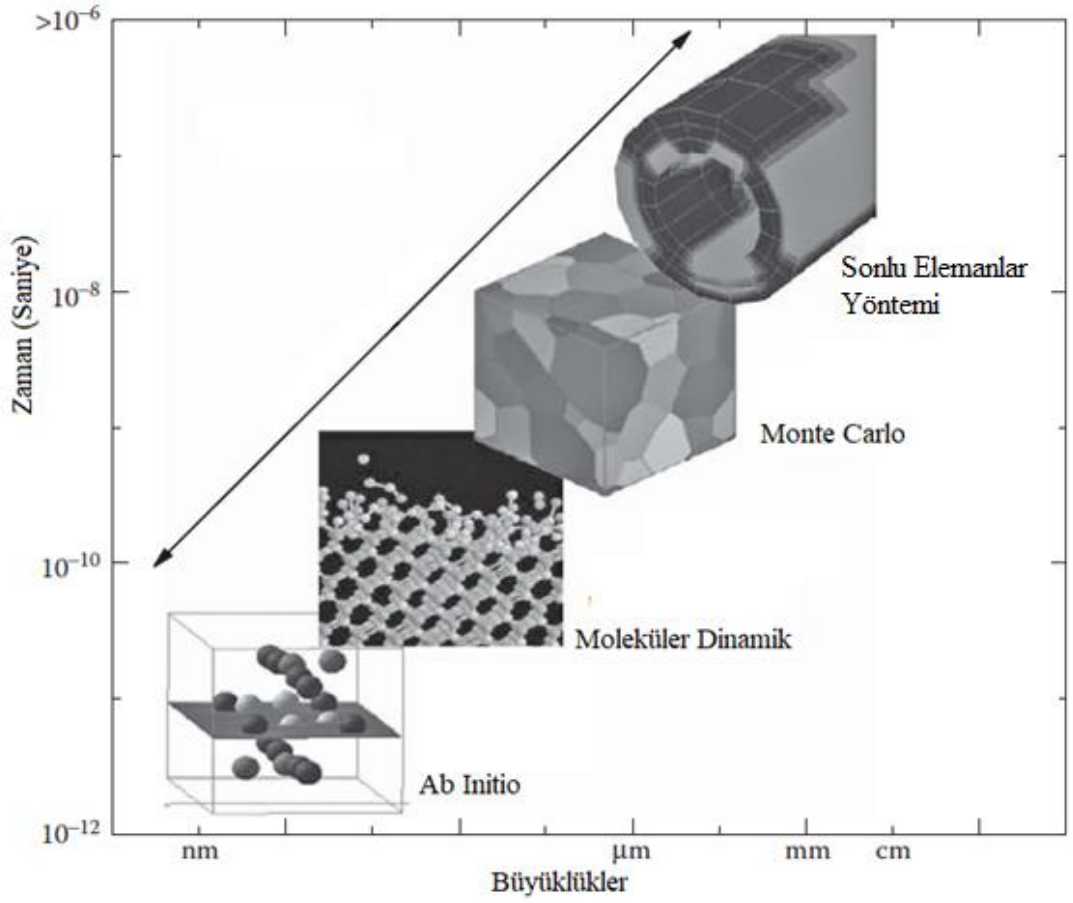
davranışları toplanır. Cebirsel, diferansiyel ve integral denklemler nümerik yöntemler ve bilgisayar aracılığıyla çözülür. Bu yöntemle çok çeşitli karmaşık mühendislik problemlerin çözümü elde edilir. Bunlar arasında elastik ve plastik deformasyon, kırılma, ısı aktarımı, mekanik gerilme, sıvı akışı, elektro manyetik etkileşim sayılabilir.

### 2.1.2 Monte Carlo Yöntemi

Monte Carlo (MC) Yöntemi tekrarlanan rastgele örnelemeye dayanan bir istatistiksel hesaplama yöntemidir. Sonucun deterministik olarak bulunmasının mümkün olmadığı problemlerin çözümünde rastgele sayılarla ve istatistiksel olasılıklara dayanan stokastik bir modelleme tekniği olarak da ifade edilir. Problemdeki olasılık ifadeleri Boltzman faktörü  $e^{-\frac{U}{k_B T}}$  ile tanımlanır. Burada  $U$  sistemin potansiyel enerjisi,  $k_B$  Boltzman sabiti ve  $T$  ise sıcaklıktır. Atomların ortamda serbestçe ve rastgele hareketine izin verilerek en düşük enerji seviyeli kararlı durumun bulunmasına olanak sağlar. Zamana bağlı dinamiksel özellikler bu yöntemle izah edilemez. MC yöntemlerinin ölçeği mikron boyutunda olup, malzemelerin mikro-yapılarının anlaşılmasında faydalıdır.

### 2.1.3 Ab Initio Yöntemi

Kelime anlamı olarak ilk ilkeler yöntemi, elektron ve çekirdeği temel parçacık olarak ele alır ve atom altı dünyayı bunlara dayanarak açıklar. Sistem sadece kuantum mekaniği temelleri ile açıklanabilir. Ab-Initio hesapları herhangi bir dış parametreye ihtiyacı yoktur. Sadece sistemdeki atomların atom numarasını bilmek yeterlidir. 1930'larda sadece hidrojen benzeri atomların özellikleri kuantum mekaniği ile hesaplanabiliyordu. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin (Density Functional Theory, DFT) geliştirilmesi ile birkaç bin atomu bu yöntemle çalışmak mümkün hale gelmiştir. Bütün elektrik ve manyetik özellikler bu yöntemle tayin edilebilir.



Şekil 2.1: Simülasyon Yöntemleri.

#### 2.1.4 Moleküler Dinamik Yöntemi

Moleküler Dinamik Yöntemi (MD) atomu temel parçacık olarak alır, elektron ve çekirdeği ihmal eder. Bu yüzden sistem klasik fiziğin temelleri ile tanımlamak mümkündür. Sadece atom-atom etkileşmesi söz konusu olduğu için Newton hareket denklemini çözmek nispeten kolaydır. 1960 yılında birkaç yüz atomun simülasyonu ile başlayan MD yöntemi günümüzde milyar atom seviyesinde hesaplamalar yapabilmektedir. MD'nin cezbedici yanı etkileşim potansiyellerini kullanmasıdır. Etkileşim potansiyellerindeki deneysel parametreler veya kuantum hesaplamalardan elde edilir. Bu sayede elektron ve çekirdek etkileşmesi hesaplamaları ortadan kalkmakta, fakat manyetik ve elektrik özellikleri belirlenemez. Potansiyel, ilk konum ve ilk hız biliniyorsa atomların davranışları zamana bağlı olarak adım adım öngörülebilir.

Bu tez çalışmasında kullanılan ve yukarıda kısaca tanımlanan MD yöntemi takip eden alt bölümde detaylı bir şekilde açıklanmaktadır.

## 2.2 Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi

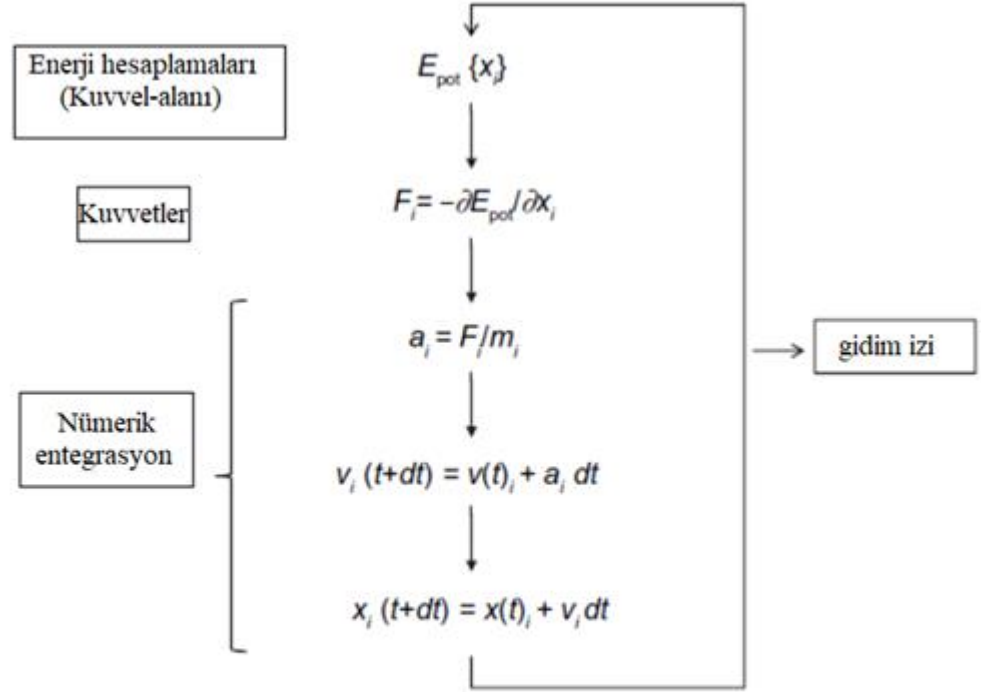
MD metodu uzun bir literatür geçmişine sahip olup, ilk olarak Alder ve Wainwright (1957) tarafından bir sert küre sisteminin faz geçişini incelemek üzere inşa edilmiştir. Daha sonra, Rahman (1964) gerçekçi potansiyele sahip moleküler sistemin faz davranışı incelemek üzere ilk başarılı MD simülasyonunu gerçekleştirmiştir. Bu öncü çalışmalardan bu yana, bu metodun uygulamaları sayıca artmakta olup, günümüzde MD fizik, kimya, malzeme bilimi, biyoloji ve jeoloji gibi disiplinlerde yaygın olarak kullanılan ve gazlar, sıvılar, katılar, yüzeyler ve kümeler olmak üzere birçok farklı sistem türünün ayrıntılı mikroskobik dinamik davranışını modellemesine olanak tanıyan önemli bir teorik araca dönüşmüştür.

Birkaç yüz ila milyonlarca parçacıktan oluşan sistemlere uygulanan MD simülasyon tekniği, etkileşimli çok parçalı sistemlerin zamana göre davranışı hakkında bilgi vermektedir. Atom ve moleküllerin fiziksel hareketleri, atomlar arası etkileşimi tanımlayan bir potansiyel fonksiyonu kullanılarak Newton'un hareket denkleminin nümerik olarak çözülmesiyle elde edilir. İstatistiksel mekanik çerçevesinde geliştirilen teorik yaklaşımlar kullanılarak sistemin denge ve taşınım özellikleri belirlenir.

Fiziksel bir sistemi açıklayabilen modele (ve sonuçta ortaya çıkan matematiksel ifade) göre ayırt edilebilen iki temel MD yöntemi vardır. "Klasik mekanik" MD simülasyonlarında, moleküller "top ve çubuk" modeline benzeyen klasik nesnelere ele alınır. Yumuşak toplar atomlara, elastik çubuklar ise bağlara karşılık gelir. Klasik mekaniğin yasaları sistemin dinamiklerini tanımlar. 1980'lerde Car ve Parinello'nun (1985) çığır açan çalışmalarıyla başlayan "kuantum" veya "ilk ilkeler" MD simülasyonları ise kimyasal bağın kuantum doğasını açıkça hesaba katar. Sistemdeki bağı belirleyen değerlik elektron yoğunluğu fonksiyonu kuantum denklemleri kullanılarak hesaplanırken, iyonların (iç elektronlar ve çekirdekler) dinamiği klasik olarak tanımlanır. Kuantum MD simülasyonları, klasik yaklaşıma göre önemli bir gelişmeyi temsil etmekte ve kuantum etkilerin önemli olduğu özellikleri

belirlemede başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Ancak, daha fazla bilgisayar hafıza ve hız kaynağı gerektirirler. Günümüzde, klasik MD, nano saniyelik zaman ölçeklerinde binlerce atom içeren sistemlerin simülasyonları için pratik ve kullanışlıdır.

Klasik MD algoritmasının temel şeması Şekil 2.2' de verilmiştir. MD simülasyonları temel üç aşamada gerçekleştirilir: Simülasyon girdilerini hazırlama, MD dengeleme hesaplarını gerçekleştirme ve sonuçların analizlerini oluşturma. Sistemin ilk yapısının modellenmesi ya deneysel yapıdan ya da karşılaştırılabilir modellenmiş verilerden elde edilir. Sistem oluşturulduktan sonra, her atoma etkiyen kuvvetler atomik kuvvet-alanlar denklemlerinden elde edilir. Atomik kuvvet alanı modelinde, atomlar arası oluşan kuvvetler tarafından bir arada tutulan atom grupları fiziksel sistemleri oluşturur. Kuvvet-alanını ifade eden potansiyel moleküler yapıdan tayin edilir. Özellikle kimyasal bağlar, bir molekülü oluşturan atomlar arasındaki etkileşimlerin şeklinden kaynaklanır. Kuvvet-alanlar karmaşık denklemlerden oluşur, fakat bu denklemleri çözmek oldukça basittir. Moleküler düzeyde kuvvet-alanı etkileşimleri basitçe şu terimlerden oluşur: bağ uzunluğu ve açıları ifade eden kimyasal yay sistemi yapısının deformasyon enerjisi, kimyasal bağ etrafında dönme enerjisini veren periyodik fonksiyon terimi, çekici ve itici terimleri içeren ve Lennard –Jones potansiyel formunda olan Van der Waals etkileşimleri ve Coulomb elektrostatik etkileşimleri. N tane etkileşen atomun potansiyel enerjisi konumların bir fonksiyonu cinsinden temsil eden potansiyel  $U(r_1, \dots, r_n)$  ile açıklanır. Potansiyel verildiğinde, atom üzerine etkiyen kuvvet potansiyelin atomik yer değiştirmelere göre gradyanı ile belirlenir. Atomik kuvvet alanı modelleri ve klasik MD, sistemin fiziğini ve kimyasını temsil eden belirli bir fonksiyonel forma sahip ampirik potansiyellere dayanır. Potansiyel parametreleri, ab initio Born–Oppenheimer yaklaşımı (çekirdek ve elektronun kütlesi birbirinden çok farklı olduğu için elektron ve çekirdek problemlerin birbirinden farklı çözülmesi) hesaplarına veya deneysel verilere uyarlanarak elde edilir.



**Not :** Simülasyon çıktısı, gidim izi, 3 boyutta atomların her bir simülasyon zaman adımında anlık kordinatlarının düzenli listesidir.

**Kısaltmalar :**  $E_{pot}$ , potansiyel enerji ;  $t$ , simülasyon zamanı;  $dt$ , döngü zamanı.  $x$  atom koordinatı;  $F$ , kuvvet;  $a$ , ivme;  $m$ , kütle;  $v$  hız

**Şekil 2.2:** Moleküler Dinamik Simülasyon Algoritması.

Her bir atoma etki eden kuvvetler elde edildikten sonra, ivme ve hızları hesaplamak ve atom konumlarını güncellemek için klasik Newton'un hareket yasası kullanılır. Sistemin hareket denklemleri Newton veya Hamiltonyen dinamiği ile tanımlanır. Hareket denklemini çözebilmek için başlangıç konum ve hızların bilinmesi gerekir. Problemin çok cisimli doğasından dolayı hareket denklemleri sonlu farklar metotları kullanılarak ayrıklaştırılır ve nümerik olarak çözülür. Sonuç olarak, her bir  $dt$  küçük zaman aralığında MD yörüngeleri hem konum hem de konum türevleri vektörleri cinsinden belirlenir. Faz uzayında sistemin zamandaki değişimi elde edilmiş olunur. Hareket denklemlerin integral çözümleri için bir takım nümerik metotlar geliştirilmiştir. En yaygın kullanılanı Verlet algoritmasıdır.

Hareket denklemlerin integrali nümerik olarak çözülürken, sistemin kararsız olmasını engellemek için moleküllerin en hızlı hareketlerinden daha kısa sonsuz küçük

$dt$  zaman adımı (parçacıkların çarpışma süresi) MD simülasyon adımı olarak kullanılmalıdır. Bu, atomistik simülasyonlar için genelde 1 ile 2 fs arasında alınır. Sonlu bir simülasyon zaman aralığında, sistem uygun istatistik kümelerinde dengeye ulaştırılır. Son olarak termodinamik dengeye gelmiş sistemin özelliklerinin kümesel ortalaması alınarak makroskopik özelliklere ulaşılır.

MD simülasyonunda dikkat edilmesi gereken temelde iki unsur mevcuttur. Bunlardan birincisi sistemin gözlenmek istenen özelliklerine uygun başlangıç şartlarının seçilmesidir. Diğeri ise MD sistemini tanımlayan potansiyel fonksiyonunun doğru biçimde tanımlanmasıdır. Aşağıdaki alt başlıklarda MD simülasyon yönteminin aşamaları kısaca izah edilmektedir.

### 2.2.1 MD Başlangıç Koşulları

MD çalışmasını başlatabilmek için tüm başlangıç koşulları tanımlanmalıdır. Bu hazırlık, gereksiz verileri en aza indirmek ve güvenilir sonuçlar elde etmek için önemlidir. Sistemin hareket denklemlerini çözmek için her parçacığın başlangıç konumları ve hızları sağlanmalıdır. Kristal yapılarda, ilk konum kristalografik örgü yapısı ile kolaylıkla belirlenir. Hatta birkaç birim hücreyi birleştiren süper hücre oluşturularak da tanımlanabilir. Örneğin, metalik sistemler çoğunlukla fcc kristal örgü yapısındadır. Sıvılar için konumlar rastgele oluşturulabilir veya örgü bir yapı oluşturup ısıtılır ve daha sonra eritilerek düzensiz yapı elde edilir.

İlk koordinatların belirlenmesinin yanı sıra, başlangıç hızlarının da üretilmesi gerekir. Her parçacığın hızı, istenilen sıcaklıkta belirlenen Maxwell-Boltzmann veya Gaussian dağılımından rastgele oluşturulur;

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad . \quad (2.1)$$

Burada,  $m$  kütle,  $T$  istenilen sıcaklık,  $k_B$  Boltzmann sabiti ve  $P(v)$  bir atomun  $v$  hızında olma olasılığıdır. Ayrıca, sistemin kütle merkezi ve açısal momentumu sıfır olmasını

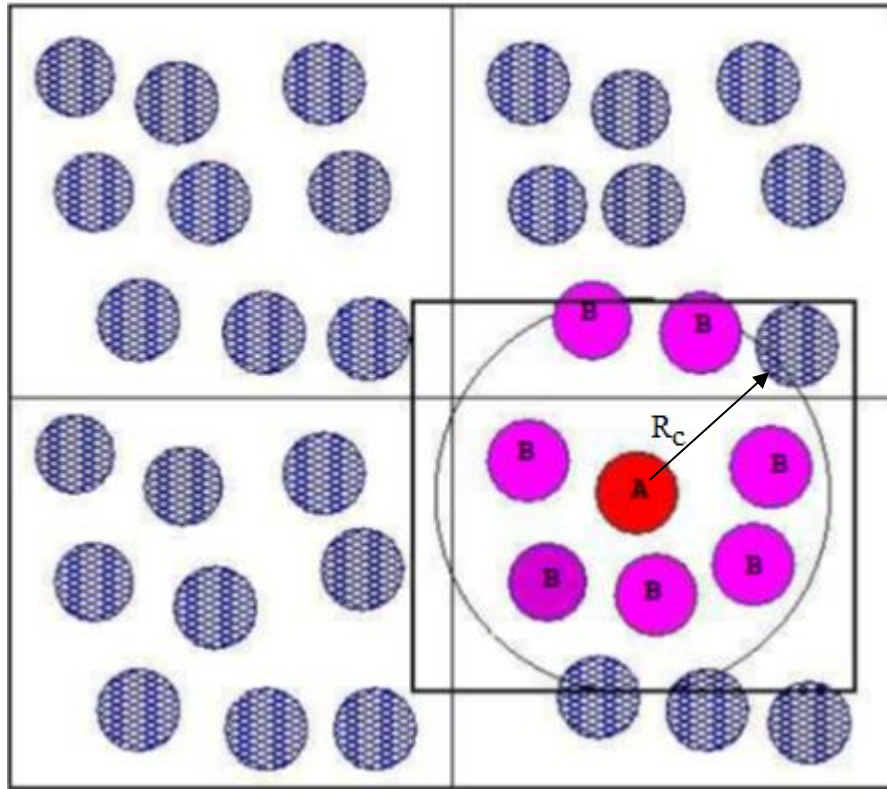


sağlayacak tarzda rasgele oluşturulur ki, sistemin dönmesi (özellikle sonlu sistemler için) engellenir.

MD simülasyon modelinin sistemin özelliklerini belirlemede verimli olabilmesi için MD'nin getirdikleri kısıtlamaları iyi belirlemek gerekir. Hesaplama kısıtlamaları nedeniyle, birkaç bin parçacık içeren küçük bir sistem simülasyon kutusunda simüle edilir. Bu kadar küçük sistemden elde edilen termodinamik özellikler gerçek bütün özelliklerini tanımlamak için yetersiz kalır. Böyle bir durumda, daha küçük bir sistem boyutu kullanarak sistemin makroskobik özelliklerini incelemek için uygun sınır koşulları uygulanır. MD simülasyonlarında sınır koşulunu ele almanın birkaç yolu vardır. Yaygın olarak kullanılan yöntem, periyodik sınır koşulunu (PBC) kullanmaktır. Bu durumda hücre, Şekil 2.3'de gösterildiği gibi sonsuz bir örgü oluşturmak için her yönde çoğaltılır. Simülasyon sırasında sadece merkez hücredeki parçacıklar dikkate alınır ve bir parçacık merkez hücrede hareket ettiğinde komşu hücrenin her birindeki periyodik görüntüsü de aynı şekilde hareket eder. Bir parçacık merkez hücreden uzaklaştığında, periyodik görüntüleri diğer karşı taraftan görünür. Sonuçta, katı bir sınır duvarı olmadığı ve simülasyon sırasında merkezi simülasyon hücresindeki parçacık sayısının korunduğu anlamına gelir.

PBC'nin kullanımı, parçacıkların etkileşim kuvvetlerin hesaplanmasında da önemli bir etkiye sahiptir. Şekil 2.3'de verilen simülasyon hücresindeki kırmızı parçacığın diğer tüm atomlarla etkileşimini düşündüğümüzde,  $N-1$  tane etkileşim terimi gelmektedir. Ancak, çevreleyen kutularda yatan görüntülerden gelen etkileşimi de dahil ettiğimizde, sonsuz etkileşim terimi oluşur. Bu durumda tüm görüntülerle etkileşimleri dahil etmek mümkün değildir. Kısa mesafeli etkileşim için bu sorun, minimum görüntü kuralı ile çözülür. Bu durumda, merkezinde kırmızı atom bulunan orijinal kutuyla aynı boyutta bir simülasyon kutusu oluşturulur. Kırmızı atomun bu bölgede bulunan atomlarla, yani diğer  $N-1$  atomlarının en yakın periyodik görüntüleri ile etkileşime girdiği yaklaşımı kullanılır (bkz. Şekil 2.3). Bu yaklaşımda çift yönlü etkileşim ele alındığında, her MD adımında  $N(N-1)/2$  tane etkileşim terimi gelecektir. Dolayısıyla enerji veya kuvveti hesaplamak için gereken süre  $N^2$  boyutunda olacaktır. Orta düzeyde bir sistem boyutu için bile bu hesaplama oldukça çok pahalıdır. Lennard-Jones potansiyeli gibi kısa menzilli etkileşim için, büyük katkı ilgilenilen atoma yakın komşulardan gelir. Hesaplama maliyetini düşürmenin en basit

yollarından biri, çift hesaplama sayısını azaltmak için küresel bir kesme yarıçapı  $R_c$  (bakınız Şekil 2.3) kullanarak etkileşimi bazı kesme noktalarında kesmektir. Böylece problemin karmaşıklığı  $N$  boyutuna indirgenmiş olur. Kesme mesafesi  $L/2$ 'den küçük olmalıdır, burada  $L$  herhangi bir periyodik yönde kutunun boyutudur. Aksi takdirde bir parçacık ile ikiden fazla görüntü arasında bazı etkileşimler meydana gelebilir, ancak potansiyelin güvenli bir şekilde ihmal edilebilmesi için  $R_c$ 'nin yeterince büyük olması gerekir. Uzun menzilli etkileşimlere sahip sistemlerin, örneğin Coulomb etkileşimli iyonik sistemlerde olduğu gibi, etkileşim hesaplamaları daha zordur. Bu tür sistemler için Ewald toplama, hızlı çok kutuplu yöntemler ve parçacık ağ tabanlı teknikler gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir (Frenkel ve Smit 2002).



**Şekil 2.3:** Periyodik sınır koşulu.

Zaman adımının boyutu da doğru bir şekilde belirlenmelidir. Mümkün olduğu kadar fazla faz uzayını tarayabilmek için büyük olmalı, ancak malzemenin özelliklerini iyi üreten yörüngeler oluşturmak için de yeterince küçük olmalıdır. Küçük bir zaman adımı, hareket denklemlerin sayısal çözümünün doğruluğunu artırmakta, ancak yeteri uzunlukta bir yörünge elde etmek için çok fazla sayıda zaman adımı gerektirmektedir. Öte yandan, zaman adımı çok büyük bir değer aldığı anda, enerjide

büyük dalgalanmalara veya kaymalara neden olur ve hatta simülasyonu kararsız hale getirebilir. Her durumda zaman adımı parçacıkların çarpışmaları arasındaki ortalama süreden daha büyük olmamalıdır. Yüksek dereceli algoritmalar enerjideki hatayı küçük tutarken, işlem yükünü azaltmak açısından büyük zaman adımlarının kullanılmasını tercih eder. Bununla birlikte, bu algoritmalar, kısa süreler için çok iyi enerji korunumu sağlama eğilimindedir, ancak uzun süreler boyunca enerji kayması önemli hale gelebilir. Buna karşılık, Verlet algoritması kısa süreler için orta derecede enerji korunumuna sahiptir, ancak uzun süreler boyunca ve hatta büyük bir zaman adımında bile çok az enerji kayması oluşur. Düşük dereceli hız Verlet algoritması, işlem yükü ve sonuç verimliliği açısından genellikle MD simülasyonlarında tercih edilir. Bir atomik sistem için tipik bir zaman adımı boyutu birkaç femto saniyedir.

### 2.2.2 Newton Dinamiği

MD simülasyon yöntemi, Newton'un ikinci yasasının çözümüne dayanır ( $\vec{F} = m\vec{a}$ ). Kuvvet ve ivme bilirse yapıdaki tüm atomların hareketleri belirlenebilir. Zamana bağlı denklemleri kullanılarak atomların hız ve koordinatları her  $t$  zaman adımı için hesaplanır. Atom sayısı ve  $t$  zaman adımına bağlı olarak hesaplamalar daha pahalı olacak ve zaman alacaktır (Wahnström 2018). Sistemdeki  $i$  parçacığı için Newton hareket yasası aşağıdaki gibidir;

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad . \quad (2.2)$$

İvme  $a_i$  şu şekilde ifade edilebilir;

$$\vec{a}_i = \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \quad . \quad (2.3)$$

Burada  $r_i$  atomların konumunu gösterir ve ikinci dereceden türevi bize ivmeyi verir. İvme aynı zamanda potansiyel enerjinin konuma göre türevi olarak gösterilebilir;

$$a_i = -\frac{1}{m_i} \frac{dU}{dr_i} \quad . \quad (2.4)$$

Kuvvet, potansiyel enerjinin negatif gradyanıdır;

$$F_i = - \frac{d}{dr_i} U_{pot} \quad . \quad (2.5)$$

Sistemin toplam enerjisi şu şekilde ifade edilir;

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} + U_{pot}(r_1, \dots, r_N) \quad . \quad (2.6)$$

Bu denklem tüm atomların kinetik ve potansiyel enerjisini gösterir. Atomun belirli bir sıcaklıkta ve x koordinatında hızını bulmak için Maxwell-Boltzman dağılımı kullanılır (Denklem 2.1).

### 2.2.3 Hamiltonyen Dinamiği:

*Hamiltonyen* dinamiği formülasyonu klasik fiziğe göre daha avantajlıdır. İstatistiksel fizik ve kuantum mekaniği ile bağlantısı daha açık ve doğrudandır. Hamiltonyen dinamiğinde genel koordinatlar  $q_i$ , momentum  $p_i$  ile gösterilir. Newton dinamiğinde her  $i$  parçacığa etki eden toplam kuvvet tanımlanır ve Newton'un ikinci yasasında yerine konularak hem hızın hem de konumun zaman içindeki değişimi bulunur. Konum, zamana bağlı ikinci dereceden diferansiyel denklemlerle çözülür. Diğer bir yanda, Hamiltonyen dinamiğinde, Hamiltonyen genel koordinatlar cinsinden tanımlanır. Zamana bağlı değişimden elde edilen birinci dereceden diferansiyel denklemler çözülerek her bir parçacığa ait konum ve momentum hesaplanır;

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (2.7)$$

ve

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad . \quad (2.8)$$

Burada, H Hamiltonyeni ifade etmektedir. İzole edilmiş bir sistem için, H sistemin  $E_{kin}$  kinetik ve  $U$  potansiyel enerjilerinin toplamına eşittir;

$$H(q_i, p_i) = E_{kin} + U \quad . \quad (2.9)$$

Zamana bağlı türev alındığında sistemin toplam enerjisi korunur;

$$\frac{d}{dt}H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^F \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0 \quad . \quad (2.10)$$

Kartezyen koordinatlar cinsinden Hamiltonyen aşağıdaki ifadeyi alır;

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} + U(q_i) \quad . \quad (2.11)$$

$p_i = m_i v_i$  genelleştirilmiş momentum olup (2.11) denklemini Hamiltonyen genel koordinatlar cinsinden;

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_i) \quad . \quad (2.22)$$

şeklinde olur.

Hamilton denkleminde başlangıç koşullarına bağlı olarak momentum ve konumun gelişimi izlenebilir. Burada konum faz uzayındadır. Hamilton dinamiği matris notasyonu ile de gösterilebilir.  $x(q, p)$  faz uzayı noktasının zamana göre değişimi aşağıdaki gibidir;

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_F}, -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, -\frac{\partial H}{\partial q_F} \right) = M \frac{\partial H}{\partial x} \quad . \quad (2.13)$$

Burada, M matris formunda olup aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (2.14)$$

Doğrusal osilatörler Hamiltonyen sistemler için en iyi örneklerden birisi olup,  $k$  kuvvet sabitine sahip bir osilatörün Hamiltonyen denklemini aşağıdaki gibidir;

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + \frac{1}{2} k q^2 \quad . \quad (2.15)$$

Matris formunda şu şekilde yazılabilir;

$$H(q, p) = \frac{1}{2} p^T M^{-1} p + \frac{1}{2} q^T K q \quad . \quad (2.16)$$

K simetri sabitidir. Hamiltonyen dinamiğine göre diferansiyel denklemler aşağıdaki gibi verilir;

$$\frac{dq}{dt} = M^{-1} p \quad (2.17)$$

ve

$$\frac{dp}{dt} = -K q \quad . \quad (2.18)$$

Denklem (2.17)'i zamana göre türevini alıp denklem (2.18) burada kullanıldığında konum cinsinden hareket denklemi elde edilir

$$M \frac{d^2 q}{dt^2} = -K q \quad . \quad (2.19)$$

#### 2.2.4 Atomik Etkileşim Potansiyelleri

Bir sistemdeki atomların hareketini teorik olarak tanımlayabilmek için, atomlar arasındaki etkileşimleri belirlemek gerekir. Atomlar arasındaki etkileşimleri hesaplamak kuantum mekaniğini gerektirir ki, ancak birçok atomdan oluşan bir sistemin bu yöntemle etkileşimini tanımlamak neredeyse imkansızdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) gibi kuantum mekaniğine dayalı simülasyon teknikleri ile yalnızca yüzler ile binlerce atom mertebesindeki sistemlerin etkileşimleri incelenebilir. Daha büyük sistemler, daha basit ve sayısal olarak daha verimli etkileşim modellerini gerektirir. Moleküler dinamik gibi büyük ölçekli atomistik simülasyonlarda, atomlar arasındaki etkileşimler hesaplama açısından verimli bir potansiyel fonksiyonu ile belirlenir. Böylece, kuantum mekaniği simülasyonlarda mümkün olandan çok daha büyük sistemlerin veya daha uzun zaman periyotların simülasyonları mümkün hale gelir.

Kısaca, atomlar arası potansiyeli, sistemin toplam potansiyel enerjisini, bireysel ve relatif konumlarının bir fonksiyonu olarak hesaplamak için kullanılan

nispeten basit analitik fonksiyonlar olarak tanımlayabiliriz. Etkili bir analitik potansiyel, temeldeki kuantum mekaniksel etkileşimlerden de fazla uzaklaşmayacak tarzda mümkün olan en basit işlevsel biçime sahip olmalıdır. Gerçeği en iyi şekilde yansıtabilmesi için, potansiyel enerji fonksiyonlarında birkaç ayarlanabilir parametreler bulunmaktadır. Bu parametreler deneylerden ve/veya kuantum mekanik hesaplamalarından üretilir. Örneğin, metaller ve kovalent malzemeler gibi katıları modellemek için geliştirilen potansiyel parametreleri tipik olarak kuantum hesaplama veya deneysel bağlanma enerjileri, elastik sabitler, örgü sabitleri ve yüzey enerjileri gibi özelliklere uyarlanır. Sıvılar için, buharlaşma ısısı ve yoğunluk gibi özellikler bağlı olmayan etkileşimler için fit parametreleri olarak kullanılır.

Potansiyel test edilirken fit parametrelerin dışındaki diğer özelliklerin de (örneğin erime sıcaklığı, kusur oluşum enerjileri gibi) iyi tanımlaması gerekir. Diğer bir deyişle, verimli bir potansiyelin aktarılabilirlik (transferability) özelliğine sahip olması gerekir. Ayrıca, aktarılabilirlik özelliği bir potansiyelin maddeyi farklı koşullar (örneğin, yüksek sıcaklık ve basınç) altında tanımlama yeteneğidir. Bu potansiyellerin aynı zamanda hesaplama açısından da verimli, hızlı ve uygulanması pratik olmalıdır.

Potansiyel fonksiyonlarını oluşturmak için farklı yöntemler bulunmaktadır. En basit yöntemlerden birisi çift etkileşim potansiyelidir.

#### 2.2.4.1 Çift Etkileşim Potansiyeli

Bu yöntem, atomun enerjisini, tüm atom çiftleri arasındaki etkileşim enerjisinin toplamı olarak belirler. Bununla birlikte, bu tür yöntemler, komşu atomların önemli bir etkiye sahip olabilmesine rağmen, komşu atomların çift etkileşimi üzerindeki etkisini hesaba katmaz. Bu tür potansiyeller için iki parçacığın etkileşim enerjisi yalnızca aralarındaki mesafeye bağlıdır ve çevreye bağlı değildir. N tane atom sisteminin toplam enerjisi şu şekilde verilir;

$$U(r_1..r_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij}) \quad . \quad (2.20)$$

Burada,  $\varphi(r_{ij})$   $i$  ve  $j$  atomları arasındaki çift etkileşim enerjisi,  $r_{ij}$  iki atom arası uzaklığı ve  $r_i$  ise  $i$ . atomun konumunu verir.

Potansiyel fonksiyonu basit forma sahip olmasına rağmen, birçok maddenin özelliklerini tanımlamak için çift potansiyel modelleri kullanılır. Fakat, çift potansiyellerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Düşük paketleme yoğunluğuna (basit kübik) sahip olup ve kovalent bağlara sahip kristal örgü sistemlerinde kararlı değildir. Ayrıca aktarılabirlik özellikleri oldukça zayıftır.

Sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimler genellikle potansiyel fonksiyona çekici ve itici terimler şeklinde dahil edilir. Çekici terim, metalik bağ, iyonik bağ, kovalent bağ veya zayıf van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan bağlar şeklinde atomlar arasındaki bağlanma etkileşimlerini kapsar. Atomlar arasındaki itici etkileşim terimi, atomlar arası kısa uzaklıklarda baskın hale gelir. Atomlar birbirine yaklaştıkça, elektronlar arasındaki Coulomb kuvvetleri ve Pauli dışarlama ilkesinden kaynaklanan itme kombinasyonu tüm çekici kuvvetlerde hakim olur. Daha da küçük mesafede, çekirdekler arasındaki Coulomb itmesi önemli hale gelir.

En yaygın olarak kullanılan çift potansiyeli, 1924 yıllarına dayanan ve başlangıçta zayıf etkileşen gazlar, özellikle argon için geliştirilmiş olan Lennard-Jones potansiyelidir (Jones 1924).

#### 2.2.4.1.1 Lennard-Jones Potansiyeli

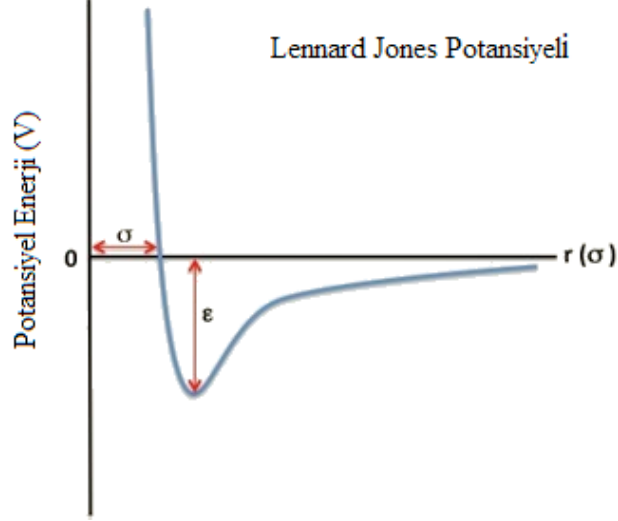
İki atom arasındaki itici etkileşme ve Van-der Waals London türü çekici etkileşmeden oluşan toplam etkileşme potansiyel enerjisi

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilir ve Lennard-Jones (LJ) potansiyeli olarak adlandırılır. Burada, Şekil 2.4'de gösterildiği üzere,  $\epsilon$  potansiyel kuyusunun derinliği, başka bir deyişle iki parçacık arasında çekim kuvvetinin büyüklüğü,  $\sigma$  iki parçacık arasında potansiyelin sıfır olduğu uzaklığı vermekte olup, potansiyel parametrelerini oluşturmaktadır. Bu



ampirik form, kor elektronların güçlü itmesini (Pauli dışarlama ilkesi) temsil eden itici bir  $r^{-12}$  etkileşimi ile uzun erimli çekici  $r^{-6}$  van-der Waals etkileşimini birleştirir.  $r_{eq} = 2^{1/6} \sigma$  mesafesinde sistem dengede olur.



Şekil 2.4: Lennard Jones potansiyeli.

İkili etkileşimlerde önemli bir potansiyel olmanın dışında LJ modeli diğer potansiyeller tarafından da kullanılmaktadır. LJ potansiyel enerjisi hassas şekilde yansıtmamakta, fakat bilgi-işlemsel basitliğinden dolayı çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, sıvı ve polimerlerin simülasyonlarının yanında reaksiyona girmeyen atomlar, katılar ve moleküller arasındaki yapışma ve kohezyon simülasyonları için de çok verimlidir. Özellikle LJ potansiyeli, soygazlar ve ikili atomik gaz molekülünü tanımlamak için uygun modeldir.

Basit formda olmaları nedeniyle, çift potansiyeller atomistik simülasyonlarda kullanıldığında bazı beklenen kısıtlamalara sahiptir. Çift potansiyellerdeki en önemli eksiklik, çevresel bağımlılığın tamamen olmamasıdır. Potansiyel enerji, atom çiftlerinin atomlar arası uzaklığının bir fonksiyonu olarak değerlendirilir ki, çevreleyen atomların geometrisi hiçbir şekilde dikkate alınmaz. Çevresel etkilerin eksikliği nedeniyle, örneğin bir katıda yüzey etkileri ve boşluk oluşum enerjisi yeterince tanımlanmamıştır. Çift potansiyel tarafından tanımlanan bir malzemenin tahmini temel durumu her zaman sıkı paketli bir yapı, yani altıgen sıkı paketli (hcp) veya yüzey merkezli kübik (fcc) yapı olacaktır. Bu durum diğer kristal yapıları tanımlama olasılığını ortadan kaldırır. Ayrıca çift potansiyel kullanımı durumunda,

kübik atom sistemi için  $C_{12}$  ve  $C_{44}$  elastik sabitlerinin oranı tam olarak bire eşit olacaktır (Cauchy ilişkisi). Bu ilişki, çift potansiyelinin tanımlayamadığı birçok elemenda ihlal edilir. Bu nedenle, bu sınırlamalar çoklu cisim etkileşimlerini dikkate alan daha karmaşık potansiyellerin kullanılmasını gerektirir.

#### 2.2.4.2 Çoklu Cisim Etkileşim Potansiyelleri

Sistemdeki bir atoma çevresinde bulunan atomların geometrisinin etkisini hesaba katmak için, potansiyel enerji iki cisimli etkileşim (ikili etkileşme) teriminin ötesinde çok cisim etkileşim terimleri içermelidir. En genel biçimde,  $N$  atomlu bir sistemin toplam potansiyel enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$U_{tot} = \sum_i^N U_1(r_i) + \sum_{i,j}^N U_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k}^N U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.22)$$

Burada,  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  sırasıyla, bir-, iki-, üç-cisimli potansiyelleri ve  $\vec{r}_i$   $i$  atomunun konum vektörünü vermektedir. Eğer sistem dış alana (örneğin, elektrik alan) maruz kalırsa bir-cisimli terim de dikkate alınır. Böyle bir durum olmadığında, potansiyel enerji fonksiyonu atomların pozisyonlarından bağımsız olup, atomlar arası mesafeler ve açılar kullanılarak biraz daha basit genel biçimde yazılabilir;

$$U_{tot} = \sum_{i,j}^N U_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k}^N U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) + \dots \quad (2.23)$$

Burada,  $r_{ij}$   $i$  ve  $j$  atomları arasındaki uzaklık,  $\theta_{ijk}$  ise  $i$ ,  $j$  ve  $k$  atomları arasındaki açıyı tanımlamaktadır.

Literatürde birçok farklı türde çok cisimli potansiyeller geliştirilmiş olup, bunlar geniş bir malzeme grubuna uygulanmıştır. Çift potansiyellerin ötesine geçmek ve çok cisimli etkileri iki cisimli potansiyellere dahil etmek için iki yaklaşım önerilmiştir: İlk yaklaşım, verilen bir atomun yerel elektronik yoğunluğunun bir fonksiyonu olan bir terimi ikili terime eklemektir. Bu yöntem, çok cisimli etkileri ifade eden birkaç alternatif potansiyelin oluşturulmasına yol açmıştır; Elemental metaller ve alaşımlarını (Foiles 1986; 1987, Johnson 1988; 1990, Adams 1989, Stillinger 1985,

Stott 1980) tanımlamada kullanılan gömülü atom modeli (Embedded Atom Model, EAM) potansiyelleri (Daw 1983; 1984; 1993), Glue Model potansiyeli (Ercolessi 1986), bcc elemental metaller için geliştirilen Finnis-Sinclair potansiyeli (Finnis 1984), fcc geçiş element metalleri için oluşturulan Sutton-Chen (SC) potansiyelleri (Sutton 1990), fcc rastgele ikili alaşımlarını modellemek ( Black 1992, Zhang 2000, Ghazali 2001) için kullanılan Rafii-Tabar ve Sutton potansiyeli (Sutton 1991) bunlar arasındadır.

İkinci yaklaşım ise, uygun fonksiyonel formlar ve simetritlerle, üç-cisim ve dört-cisim terimleri gibi daha yüksek dereceli ikili etkileşimlere ekleyerek küme potansiyelleri oluşturmaktır. Böylece, daha yüksek mertebeden terimlerin dahil edilmesi ile sistemlerin enerjilerinin tek başına çift potansiyeller tarafından verileden daha doğru bir modellemesini sağlamaktadır. Stillinger-Weber (1985) ve Tersoff (1989) potansiyellerini bu yaklaşıma örnek olarak ele alabiliriz.

#### 2.2.4.2.1 Gömülü Atom Modeli

Gömülü atom modeli formalizmi (Daw 1984), metaldeki bir safsızlığın pozitif bir arka plana (çekirdek) sahip bir elektron bulutuna gömülü olarak görülebildiği etkili ortam teorisi (Nørskov 1982; Stott 1980) ilkelerine dayanmaktadır. Bu ortama genellikle ‘jel’ olarak adlandırılmaktadır. Gömme enerjisi, jel içine gömülü bir atom ile jelden ayrılmış bir atom arasındaki enerji farkı olarak tanımlanır. Bu enerji, elektron yoğunluğunun evrensel bir fonksiyoneli olarak ifade edilir (Hohenberg 1964), bu da yaygın olarak kullanılan DFT’in temelini oluşturmaktadır. Safsızlığın gömme enerjisi, safsızlığın çekirdeğinin yükü ve gömülmeden önce safsızlığın pozisyonundaki elektron yoğunluğu ile belirlenebilir. Bu nedenle, safsızlığın bulunduğu örgünün toplam enerjisi, safsızlık eklenmeden önceki ana sistemin elektron yoğunluğunun evrensel bir fonksiyoneli cinsinden tanımlanır;

$$U = \mathcal{F}_{Z,R}[\rho_h(r)] \quad . \quad (2.24)$$

Burada, Z ve R sırasıyla atom numarasını ve safsızlığın konumunu vermektedir.  $\rho_h(r)$  ise safsızlığın bulunmadığı ana sistemin elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. Fonksiyonel  $\mathcal{F}$  evrenselidir ve ana örgüden bağımsızdır. Fonksiyonelin tam formu

bilinmemekte olup, bunu belirlemek de karmaşık bir iştir. Yerel yaklaşıma göre, ortamın elektron yoğunluğunun homojen olduğu kabul edilir ve safsızlığın enerjisi de bu homojen elektron yoğunluğunun fonksiyonu cinsinden ifade edilebileceği önerilir. Her atom, ana sistemdeki diğer atomlar tarafından safsızlık olarak görüleceği için yerel yaklaşıma göre toplam enerji aşağıdaki gibi yazılır;

$$U = \sum_i \mathcal{F}_i [\rho_{h,i}] \quad . \quad (2.25)$$

Burada  $F_i$   $i$ . atomun konumundaki elektron yoğunluğu fonksiyonu cinsinden gömme enerjisidir. Ayrıca, Denklem (2.25), çekirdekler arasındaki itme etkileşimlerini dikkate almaz. Bu itme terimi, basit bir çift potansiyeli  $\phi_{ij}$  olarak tanımlanabilir. Böylece, toplam potansiyel enerjisi

$$U = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad . \quad (2.26)$$

şeklinde yazılır. Burada,  $r_{ij}$   $i$  ve  $j$  atomları arasındaki mesafeyi verir.  $i$ . atomun bulunduğu konumdaki ana örgünün elektron yoğunluğu, diğer  $j$  komşu atomların  $i$  atomunun bulunduğu konumda oluşturduğu  $\rho_j(r_{ij})$  yük yoğunluğunun toplamı şeklinde tanımlanır;

$$\rho_{h,i} = \sum_{i \neq j} \rho_j(r_{ij}) \quad . \quad (2.27)$$

İtici çift fonksiyonu, genellikle perdeleme yük potansiyeli formunda aşağıdaki gibi kullanılır;

$$\phi_{ij}(r) = \frac{Z_i(r)Z_j(r)}{r} \quad . \quad (2.28)$$

Kısaca, EAM potansiyelini belirlemek  $F$  gömme enerjisinin fonksiyonel formu ve  $Z(r)$  etkin yükünü belirlemekten oluşmaktadır.

EAM potansiyeli birçok metal ve geçiş metallерinde, özellikle fcc kristal yapısına sahip olanlar için iyi çalışmaktadır. Fakat geçiş metallерinin bir kısmında,

bunların alaşımlarda ve tüm metallerde elastik sabitlerini hesaplarırken hassasiyeti düşmektedir. Bu problemi çözmek için, modifiye edilmiş EAM (Modified Embedded Atom Model; MEAM) modelleri geliştirilmiştir. EAM formülünün genel yapısı korunmuştur. MEAM, EAM’da ihmal edilen atomlar arası bağlanmanın açısall etkisini elektron yoğunluğunu açısall terimlerle ifade ederek dahil etmektedir. Elektron yoğunluk fonksiyonuna dokunulmadan enerji denklemi değiştirilmiştir (Bonny 2005).

#### 2.2.4.2.2 Finnis ve Sinclair Potansiyeli

Finnis ve Sinclair Potansiyeli (FS) (Finnis 1984) başlangıçta geçiş metallerinin enerjisini modellemek için oluşturulmuştur. Metalleri modellemek için çift potansiyellerden gelen problemlerden kaçınmaya çalışılmıştır. Örneğin, çift potansiyellerin kullanımı ile Cauchy bağıntısının  $C_{12} = C_{44}$  eşitliğini vermesi, kubik kristallerdeki metalleri doğru tanımlayamaz. FS modelinde, N atom sisteminin toplam enerjisi şu şekilde yazılır;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \rightarrow N} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) - c \sum_i \rho_i^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (2.29)$$

Burada,  $V(r_{ij})$  birbirlerinden  $r_{ij}$  uzaklığında bulunan i atomu ile j atomu arasındaki ikili itici potansiyelini verirken, (2.29) Denklemindeki ikinci terim ise çekici çok cisim etkileşimini tanımlar. Bu terimin kare kök formunda olması Sıkı Bağlam Modeli’nin ikinci moment yaklaşımı (Second Moment Approximation to the Tight-Binding Model) (Ackland 1987) analogisinden gelmektedir. Çok cisimli etkileşimler de  $\phi(r_{ij})$  çekici çift etkileşim cinsinden aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir;

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \quad . \quad (2.30)$$

Denklem (2.29)’da verilen FS potansiyelleri, Denklem (2.26)’da verilen EAM potansiyellerine form olarak benzemektedir. Ancak, yorumları oldukça farklıdır. FS potansiyellerindeki çoklu terim Sıkı Bağlam Modeli (Harrisson 1984) temelinde türetilmiştir ve bu, EAM potansiyellerindeki  $F_i(\rho_{h,i})$  gömme fonksiyonellerine karşılık gelmektedir.

Bu potansiyeller görüldüğü üzere basit ve kullanışlı forma sahiptirler, ancak etkileşim kısa erimli olup, yüzey özelliklerini yeteri kadar doğru açıklayamaz. Ayrıca, saf metallerin özelliklerinden bunların alaşım özelliklerini belirlemede EAM potansiyellerine göre daha az verimlidir. Bu kısıtlamalara rağmen, literatürde bazı soy metaller (Au, Ag, Cu) ve alaşımları için FS potansiyelleri oluşturulmuştur (Ackland 1990).

### 2.2.4.2.3 Sutton-Chen Potansiyeli

Suton-Chen (SC) potansiyelleri (Sutton 1990) uzun erimli FS tipi potansiyel olup, bu nedenle form olarak EAM potansiyellerine benzemektedir. Potansiyelin uzun erimli olmasının nedeni (2.29) ve (2.30) denklemlerindeki  $V(r)$  ve  $\phi(r)$  fonksiyonların ters kuvveti formunda olmasından kaynaklanmaktadır. SC potansiyelleri on tane fcc geçiş element metalinin enerjisini tanımlamaktadır. İtici ikili etkileşim ve çekici çok cisim etkileşim terimlerinden oluşan SC potansiyelinin formu aşağıdaki gibidir;

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \left[ \sum_{j \neq i} \frac{1}{2} \epsilon_{ij} V(r_{ij}) - c_i \epsilon_{ij} (\rho_i)^{\frac{1}{2}} \right] \quad .. \quad (2.31)$$

Burada,  $V(r_{ij})$  i. ve j. atomlar arasındaki uzun erimli van der Walls etkileşimlerini açıklayan itici çift potansiyeli vermektedir;

$$V(r_{ij}) = \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^n \quad (2.32)$$

ve  $\rho_i$  i. atoma etkileyen çekici çoklu etkileşimi açıklayan yerel enerji yoğunluğudur;

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad . \quad (2.33)$$

Denklemlerdeki  $a$  uzunluk boyutunda bir parametre olup, genellikle denge anındaki kristal örgü sabitini ifade etmektedir.  $c$  sabiti çekici terimi itici terime ölçeklendiren

pozitif boyutsuz parametredir.  $\epsilon$  enerji boyutunda parametre olup,  $n, m$  ise  $n > m$  olacak tarzda pozitif tamsayılardır. SC parametreleri deneysel örgü sabiti, kohesif enerji ve bulk modülüne fit edilerek elde edilmiştir.

Daha sonra, Sutton ve Rafii-Tabar (1991) tarafından ikili fcc metal alaşımları için SC potansiyelleri geliştirilmiştir; her iki tip atom örgü kristal yapısındaki örgü noktalarına rastgele bir şekilde yerleşirler. Alaşımların potansiyel parametreleri element metallerin SC potansiyel parametrelerinin geometrik veya aritmetik ortalaması alınarak tanımlanır.

Daha sonraki yıllarda, Çağın ve arkadaşları (1999) ampirik çok cisimli SC potansiyel parametrelerine bazı kuantum düzeltmeleri ekleyerek, kohesif enerji, yoğunluk, örgü sabiti, elastik sabitleri, hacim modülü, boşluk oluşturma enerjisi, yüzey enerjisi ve fonon frekansı gibi deneysel özelliklere uyarlamışlar ve parametrize etmişlerdir. Bu Kuantum Sutton-Chen (Q-SC) potansiyelleri kullanılarak erime sıcaklığı, örgü kusuru, elastik sabitler, fonon dispersiyon özellikleri, difüzyon mekanizması ve camsı özellikler gibi birçok fiziksel özellikleri karakterize etmede başarılı olunmuştur (Özdemir Kart ve diğ. 2004<sup>a,b,c,d</sup>, Kart ve diğ. 2004<sup>a,b,c,d</sup>).

#### **2.2.4.2.4 Stillinger-Weber Potansiyeli**

LJ modelinin basit formda olmasından dolayı kullanımı yaygın olmasına rağmen, iyonik, metalik veya kovalent olarak bağlı katıların özelliklerini yeniden üretmez. Özellikle kovalent bağ, bağı oluşturan iki atom arasındaki elektron çiftlerinin paylaşılmasından kaynaklanır. Karbon sistemleri de dahil olmak üzere kovalent katıları tanımlamak için, hem bağlanma hem de açılma ve koordinasyon bağımlılıklarını hesaba katan daha karmaşık bir potansiyel gereklidir. Kovalent bağ, diğer tüm bağ türleri arasında en güçlü olanıdır ve tekli, ikili ve hatta üçlü bağlar oluşturabilir. Bu yüzden bu tür sistemlerde çok cisim etkileşim potansiyellerini kullanmak gerekmektedir.

Çift potansiyellerde çevresel bağımlılığın olmamasından hareketle, daha doğru çok cisimli potansiyeller geliştirmek için başka bir yaklaşım, örgü içindeki bir atomun etrafındaki yerel bağ konfigürasyonlarına odaklanmaktır. Çevreleyen bağ

geometrisine güçlü bir bağımlılık, kovalent olarak bağlanmış malzemelerin yapılarını doğru bir şekilde yeniden oluşturmak için oldukça önemlidir. Stillinger-Weber potansiyeli (Stillinger 1980), elmas yapısında bulunan Si elementinin temel durum enerjisini doğru bir şekilde minimize etmek için açıkça açıl bağımlılık içermektedir. Potansiyel enerji ikili cisim ve üçlü cisim etkileşim terimlerinden oluşur;

$$U = \sum_{i < j} \varepsilon f_2(r_{ij}/\sigma) + \sum_{i < j < k} \varepsilon f_3(r_i/\sigma, r_j/\sigma, r_k/\sigma) \quad (2.34)$$

Burada,  $\varepsilon$  ve  $\sigma$  enerji ve uzunluk parametreleridir. Çift  $f_2$  potansiyeli aşağıdaki formu alır;

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp[(r - a)^{-1}], & r < a \\ 0 & , r \geq a \end{cases} \quad (2.35)$$

Burada, A, B, p ve q pozitif parametrelerdir. Hesaplamaların çok uzun sürmemesi için,  $r = a$  durumunda kesme uygulanır. Üçlü cisim etkileşim fonksiyonu ise açı ve konuma bağımlı  $h$  fonksiyonu cinsinden aşağıdaki gibi verilir;

$$f_3\left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma}\right) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) \\ + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (2.36)$$

Burada  $\theta_{jik}$ ,  $\vec{r}_{ij}$  ve  $\vec{r}_{ik}$  vektörleri arasındaki açıyı vermektedir.

Elmas yapısının temel durum özellikleri doğru bir şekilde yansıtılmıştır. Potansiyel, erime noktasında gerçeğe yakın veriler vermektedir. Fakat, Stillinger-Weber potansiyeli Si elmas yapısı ile sınırlı olup, diğer elementlere tam uyarlanamamaktadır. Potansiyelin aktarabilirlik özelliğini sağlayabilmek için, açıl bağımlılığın yanında bağ düzeninin de potansiyele eklenmesi ile olur. Yerel bağ düzenine açıkça bağımlılık, Tersoff benzeri potansiyelerde sağlanmıştır.



### 2.2.4.2.5 Tersoff Potansiyeli

Kovalent bağı karbon sistemleri için çeşitli potansiyeller önerilmiş ve yıllar boyunca kullanılmıştır. Bunların çoğu, etkileşimi tanımlamayı öneren Abell (1985) ve Tersoff'un (Tersoff 1986; 1988<sup>a,b,c</sup>) ilk çalışmalarından kaynaklanmaktadır. Bu kabule göre, gerçek sistemlerde bağı gücü yakın çevredeki atomlara bağlıdır. Örneğin, ilgili atomun çok komşusu varsa bağ zayıftır; az komşu varsa bağ kuvvetlidir. Böylece bu model, en yakın komşu etkileşimlerine dayanmaktadır. Çok cisimli sistemin bağlanma enerjisi, ikili en yakın komşu etkileşimleri cinsinden hesaplanmaktadır. Tersoff bu kabülü kullanarak, Si (Tersoff 1986; Tersoff 1988<sup>a</sup>), C (Tersoff 1988<sup>b</sup>), Si-C (Tersoff 1988<sup>c</sup>; Tersoff 1989), Ge ve Si-C (Tersoff 1989) katıhal yapılarında bağlanma enerjilerini hesaplamıştır.

Bağ düzeni ilkesini temel tutarak, Tersoff (1988<sup>a</sup>) aşağıdaki formda verilen atomlar arası potansiyeli önermiştir;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (2.37)$$

Burada  $f_R(r_{ij})$  ve  $f_A(r_{ij})$  sırasıyla, itici ve çekici çift fonksiyonlardır. Bu fonksiyonlar, Morse çift potansiyeli formunda seçilmiştir;

$$f_R(r) = Ae^{(-\lambda_1 r)} \quad (2.38)$$

ve

$$f_A(r) = -Be^{(-\lambda_2 r)} \quad (2.39)$$

$f_c(r_{ij})$ , hesaplama maliyetini azaltmak için kovalent etkileşim aralığıyla sınırlı olan kesme fonksiyonudur;

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[ \frac{\pi}{2} \frac{(r - R)}{D} \right] & R - D < r < R + D \\ 0 & r > R + D \end{cases} \quad (2.40)$$

$f_c$  değeri 0 ile 1 arasında değer alır.  $R$  ve  $D$  parametreleri sadece bazı elementlerin birinci kabuktaki komşu atomları göz önüne alınarak eklenmiştir. Denklem (2.37)'deki  $b_{ij}$  terimi kovalent bağın açılma ve koordinasyon bağımlılığını hesaba katan "bağ düzeni" terimidir. Bu terim çoklu cisim etkileşimlerini vermekte olup, belirli bir bağ bulunduğu yerel atomik çevreye bağımlılığını ifade eder.  $b_{ij}$  fonksiyonu, potansiyelin önemli kısmıdır ve bağ düzeninin bir ölçüsünü temsil eder.  $i$  ve  $j$  atomlarının koordinasyon sayılarının monoton olarak azalan bir fonksiyonudur;

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad . \quad (2.41)$$

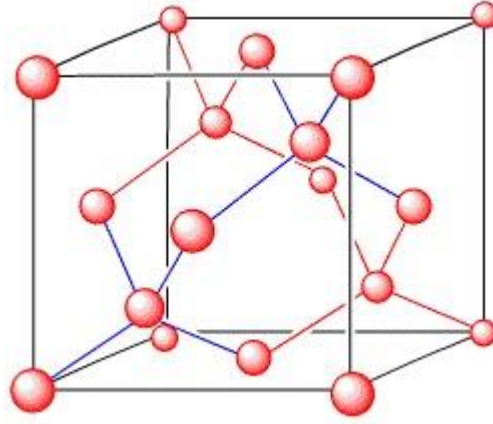
Burada,  $\zeta_{ij}^n$  koordinasyon sayısı (en yakın komşu atom sayısı) olup aşağıdaki gibidir;

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) e^{\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3} \quad (2.42)$$

$g(\theta)$  ise bağ açısını tanımlayan fonksiyondur;

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos \theta)^2]} \quad . \quad (2.43)$$

Bu denklemlerdeki  $r_{ij} - r_{ik}$  iki atom arası uzaklık ve  $\theta$  ise bağ açısıdır.  $d$  parametresi açığa bağımlılığın ne derece etkilediğini,  $c$  parametresi ise açılma etkinin gücünü gösterir. Kovalent bağlar için lineer, trigonal veya tetrahedral geometriler önemlidir.  $\zeta_{ij}$  terimiyle geometrik yapının etkisi yansıtılır. Elmas yapısı tetrahedral yapıda olup, Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.5:** Elmas kristal yapı.

Denklem (2.41)'de verilen  $b_{ij}$  fonksiyonu, Tersoff potansiyellerinin can alıcı terimidir ve biçiminin çeşitli temsilleri bulunmaktadır; reaktif ampirik bağ düzeni potansiyeli (Reactive Empirical Bond Order, REBO) (Brenner 2002), uyarlanabilir moleküller arası REBO potansiyel (Adaptive Intermolecular REBO, AIREBO) (Stuart 2000), çevreye bağlı atomlar arası potansiyel (Environment Dependent Interatomic, EDIP) (Marks 2000), uzun erimli karbon bağ düzeni potansiyeli (Long Range Carbon Bond Order, LCBOP) (Los 2005) ve analitik bağ düzeni potansiyelini (Analytic Bond Order, BOP ) bunlar arasında sıralayabiliriz.

Tersoff potansiyeli, aslında bir çift potansiyeli formundadır, ancak bağ düzeni fonksiyonu aracılığıyla oluşan kapalı (implicit) bir üç-cisimli etkileşim bağımlılığı, büyük ölçekli atomistik simülasyonlarında kullanım için hesaplama açısından verimli hale getirmektedir. Tersoff potansiyeli kovalent bağlar için kullanılan en başarılı potansiyellerden birisidir. Bunun sebeplerinden en önemlisi, yaygın potansiyellerin aksine bağ oluşumuna ve bozulmasına imkân vermesidir. Yakın çevredeki atomları dikkate alan yaklaşımı sayesinde bağ etkisinin ne kadar güçlü olduğunu göstermektedir (Szymon 2017).

Bu tez çalışmasında Si ve C elementlerinin etkileşimlerini tanımlayabilmek için Tersoff potansiyel parametreleri (1989) kullanılmıştır. C ve Si için potansiyel parametreleri Tablo 2.1'de listelenmiştir. C için parametreler deneysel örgü sabiti, bulk modülü ve elmas yapıdaki karbon politiplerinin kohesif enerjilerine fit edilmesiyle elde edilmiştir. Si için parametreler bulk modülü, bağ uzunluğu ve elmas

yapısındaki Si politiplerinin kohesif enerjilerinden oluşan bir veri tabanına fit edilerek bulunmuştur.

**Tablo 2.1:** Si ve C elemetleri için Tersoff Potansiyel Parametreleri (1989<sup>a</sup>).

Potansiyel Parametreleri	C	Si
A(eV)	1393,6	1830,8
B(eV)	346,7	471,18
$\lambda(A^{\circ-1})$	3,4879	2,4799
$\mu(A^{\circ-1})$	2,2119	1,7322
B	$1,5724 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-6}$
N	0,727551	0,7873
C	$3V8049 \times 10^4$	$1,0039 \times 10^5$
D	4,384	16.217
H	-0,57058	-0,59825
$R(A^{\circ})$	1,8	2,7
$S(A^{\circ})$	2,1	3,0

### 2.2.5 Nümerik Yöntemler

N-atomlu üç boyutlu bir sistemin etkileşim sonucunda 3N tane Newton hareket denklemleri oluşur. Bu denklemlerdeki adi diferansiyel denklemleri çözülmeye çalışıldığında, birinci integrali parçacıkların hızlarını ve ikincisi ise konumlarını verir. Fakat 6N boyutlu (3 konum ve 3 momentum) için bu diferansiyel denklemlerin analitik çözümü mümkün değildir.

Bu sebeple MD simülasyonları bu diferansiyel denklemlerin sonlu farklar metodu kullanarak nümerik çözer. Diferansiyeldeki  $dr (= d^3r)$  ve  $dt$  terimleri sırasıyla  $\Delta r$  ve  $\Delta t$  sonlu farklara dönüştürülerek diferansiyel denklemlerdeki sonlu farklar denklemlerine dönüştürülür.  $t$  zamanında  $r(t)$  pozisyonu konumunda bulunan sistemin  $\Delta t$  zaman sonraki  $t+\Delta t$  anındaki konumu Taylor serisi açılımı aşağıdaki gibidir;

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2!}\Delta t^2 + \dots + \frac{d^3r(t)}{3!}\Delta t^3 \dots \quad (2.44)$$

Burada  $\Delta t$  ayrık küçük zaman aralığıdır. N atomlu sistemin Newton denklemlerinin nümerik çözümü aşağıdaki işlemler takip edilerek gerçekleştirilir.

- Verilen potansiyel için her bir atoma etki eden  $F_i$  kuvvetleri hesaplanır.
- Hesaplanan  $F_i$  kuvvetlerini  $a_i = \frac{F_i}{m}$  denkleminde yerleştirilerek her bir atoma ait  $a_i$  ivmeleri hesaplanır.
- $t + \Delta t$  zaman sonraki  $r_i, v_i$  ve  $a_i$  denklem (2.44)'de verilen sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak elde edilir.
- Hesaplanan verileri bir sonraki iterasyon için girdi olarak kullanılarak, aynı işlemler sistem kararlı duruma gelene kadar tekrarlanır ve sonunda kararlı yapının yörüngeleri elde edilir.

Nümerik çözümün problemlere uygulanabilir olması açısından farklı derecelerde seri kesilmekte olup, kesilme derecesine göre birçok sayıda nümerik yöntem türetilmiştir. Bu yöntemler Tablo 2.2' de listelenmiştir.

**Tablo 2.2:** Nümerik yöntemler.

1. Derecede Yöntemler	2. Derece Yöntemler	Yüksek Dereceli Yöntemler
Euler	Verlet	Runge-Kutta
Geriye doğru Euler	Hız Verlet	Lineer çoklu adım
Yarı kapalı Euler	Trapezoidal kuralı	Genel Doğrusal yöntem
Üssel Euler	Beeman	Geriye doğru diferansiyel yöntem
	Orta nokta yöntemi	Yoshida
	Heun yöntemi	Öngörme-Düzeltilme
	Newmark-Beta	
	Leapfrog	

Problemlere göre integrasyon yönteminin seçilmesi aşağıda verilen kriterlere bağlıdır (Stole 2015):

- Algoritma enerji ve momentum korumalı,
- Büyük  $t$  zaman adımlarına izin verilmeli,
- Bilgi işlem açısından verimli olmalı,
- Newton denklemleri zamana göre tersinir olmalı.

MD hesaplarında genellikle Taylor açılımındaki üçüncü terime kadar olan terimler dikkate alınır. İhmal edilen diğer yüksek terimler kesme hatası  $O(\Delta t^4)$  olarak düşünülür. Çözüm tam değildir, fakat çözüme yakındır. En yaygın kullanılan yöntemler Verlet, Hız-Verlet ve Öngörme-Düzeltilme algoritmalarıdır. Bu çalışmada hız Verlet kullanılmıştır. Aşağıda Verlet tipi algoritmalar açıklanmıştır.

### 2.2.5.1 Verlet Algoritması

Verlet algoritması basit olmasına karşın Moleküler dinamikte en çok kullanılan algoritmalarından birisidir. 2. Dereceden Störmer algoritmasıdır ve MD simülasyonlara amacıyla ilk Verlet tarafından 1967 yılında merkezi fark temelli algoritma önerilmiştir. Bu yöntemle Taylor açılımı zaman içinde ileri ve geri konumlar için oluşturulur ve üçüncü dereceden terimler ele alınır;

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2} a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.45)$$

ve

$$x(t - \Delta t) = x(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2} a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.46)$$

Bu iki denklem toplandığında  $t + \Delta t$  zamanındaki konum için ifade çıkar;

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) + x(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad . \quad (2.47)$$

Bu denklem Verlet algoritması olarak bilinir. Bu algoritmada üçüncü türevler açıkça görülmemekte olup kesme hatası  $O(\Delta t^4)$  mertebesindedir. Verlet algoritması zamana göre tersinir ve uygulanması oldukça basittir. (2.47) denkleminde görüldüğü üzere  $x(t + \Delta t)$  konumu belirleyebilmek için  $x(t)$ ,  $x(t - \Delta t)$  ve  $a(t)$  terimlerin bilinmesi gerekir. Bunları bulmak için atomlar arası kuvveti ve Newton'un ikinci yasasını dikkate almalıyız. Verlet algoritması ilk zaman adımında,  $t$  anındaki konumu, ivmeyi ve bir önceki  $t - \Delta t$  anındaki konumu girdi olarak alır. Fakat bir önceki konum bilinmediği için algoritma kendi kendine başlayamaz. Bunun için aşağıdaki basit yaklaşım kullanır;

$$x(t - \Delta t) \cong x(t) - v(t)\Delta t \quad . \quad (2.48)$$

İlk zaman adımından sonra, ikinci iterasyonda  $x(t + 2\Delta t)$  konumu elde etmek için Denklem (2.47) kullanılır. Görüldüğü üzere Verlet algoritması ile hızın zamana göre değişimi açıkça bulunmaktadır. Fakat hız bilgisi kinetik enerjiyi ve sonrasında sistemin sıcaklığını tahmin etmek için gereklidir. Bu terim Denklem (2.45)'u Denklem (2.46)'den çıkararak bulunur;

$$v(t) \approx \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad . \quad (2.49)$$

Bu denklemde görüldüğü üzere göre hız  $2\Delta t$  zamanı içinde konum farkları alınarak bulunmaktadır. Hızda hata oranı  $O(\Delta t^2)$  mertebesinde olduğu için enerjide dalgalanmalar oluşmaktadır.

Verlet algoritmasının avantajı basit ve kararlı bir algoritma olmasıdır. Üstelik kararlılığı büyük zaman adımları için bile geçerlidir. Algoritmanın kararlı olmasından kasıt, bir zaman adımındaki hatanın diğer adımlarda birikerek artmamasıdır. Zaman adımı ( $\Delta t$ ) artıka kesme hatası artmaktadır. Verlet'in hata seviyesi makul seviyededir.

### 2.2.5.2 Hız-Verlet Algoritması

Hızı verimli bir şekilde ele almak için Hız Verlet algoritması adı altında yeni bir algoritma Verlet tarafından önerilmiştir;

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2} a(t)\Delta t^2, \quad (2.50)$$

ve

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{a(t) + a(t + \Delta t)}{2} \Delta t \quad (2.51)$$

Burada  $F(t)$ ,  $a(t)$  ivmeyi tanımlayan parçacıklar arasındaki etkileşim

$$= \frac{1}{2m} [F(t) + F(t + \Delta t)] \Delta t \quad (2.52)$$

kuvvetidir. Verlet algoritmasında hız, konum bilgisi kullanılarak çözülmekte olup bilgisayar hafızasında  $x(t)$  ve  $x(t - \Delta t)$  konum verilerini tutar. Öte yandan, Hız-Verlet algoritmasında ise  $v(t)$ ,  $a(t)$  ve  $x(t)$  verileri hafızada tutulmak zorundadır. Bu algoritma ara adım hesapları gerektirmektedir. İlk konum Denklem (2.45) ile elde edilir. Hız ise aşağıda verilen ara adımda hesaplanır;

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2} a(t)\Delta t \quad (2.53)$$

$$= v(t) + \frac{[F(t)]}{2m} \Delta t \quad (2.54)$$

Kuvvet veya ivme  $t + \Delta t$  zamanında hesaplandıktan sonra, bu zamandaki yeni hız aşağıdaki denklem kullanılarak bulunur;

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{[F(t + \Delta t)]}{2m} \Delta t \quad (2.55)$$

Hız-Verlet algoritması fazla veri tutmasından dolayı işlem verimliliği açısından olumsuz görünse de simülasyon sonucunda hem hız hem de konum verisi elde edilebilmektedir. Böylece bu algoritma işlem yükünü azaltmaktadır. Ayrıca, nümerik kararlılığı ve basit uygulanabilirliği özelliğinden dolayı Hız Verlet algoritması birçok MD simülasyon çalışmaları tarafından tercih edilmektedir.



## 2.2.6 İstatistik Kümeler

MD simülasyonları, sistemin tüm parçacıkları için mikroskobik düzeyde, konum ve momentumu zamana bağlı olarak üretir. MD yönteminde, faz uzayında oluşturulan yörüngeler boyunca zaman üzerinden ortalamalar alınarak makroskopik değerlere ulaşılır. N parçacıklı sistemin A makroskopik büyüklüğünün  $A(\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t))$  mikroskobik değerlerinin üzerinden zaman ortalaması aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{t=0}^T A(\vec{r}^N(t) + \vec{p}^N(t)) dt \quad . \quad (2.56)$$

Burada,  $\vec{r}^N(t)$  N. parçacığın konumu,  $\vec{p}^N(t)$  ise momentumudur. Ortalama değerler istatistik mekaniğinin temelleri kullanılarak elde edilir. MD simülasyonlarında kullanılan zaman ortalaması yerine istatistik toplulukları üzerinden ortalama almak daha kullanışlıdır. Sonsuz bir zaman diliminde, eğer sistem sabit bir enerji yüzeyindeki tüm mikro durumlara uğrayabiliyorsa, sistemin ergodik olduğu söylenir. Bu durumda, istatistiksel topluluk ortalaması zaman ortalamasına eşit olur;

$$\langle A \rangle_{zaman} = \langle A \rangle_{NVE} \quad . \quad (2.57)$$

İstatistik topluluğu aynı mikroskobik etkileşimler tarafından tanımlanan ve ortak bir makroskobik özellikler kümesini paylaşan sistemler topluluğu olarak ifade edilir. Denklem (2.56)'deki zaman ortalaması, sabit enerji, sabit parçacık sayısı ve sabit hacim koşulu altında alınır. Bu durumda, mikrokanonik veya NVE topluluğunda bir yörünge oluşturulur. Bununla birlikte, birçok durumda, sabit hacim ve sabit sıcaklık (NVT) veya sabit basınç ve sabit sıcaklık (NPT) gerektiren kanonik toplulukta simülasyon yöntemlerine ihtiyaç duyulabilir. Ayrıca simülasyon sonuçlarını deney ile karşılaştırabilmek için sabit sıcaklık veya basınçta çalışmak gerekebilir. Bu durumda, termostat ve/veya barostat kavramlarından gelen terimler Hamiltonian denklemine ilave edilir. Bu denkleme genişletilmiş Hamiltonian hareket denklemi denilmektedir.

### 2.2.6.1 Genişletilmiş Hamiltonyen Methodu

Sabit basınç koşullarında MD simülasyonlarını gerçekleştirmek için ilk çalışma Andersen (1980) tarafından gelmiştir. Andersen, sistemin dinamiğine yeni bir değişken, yani sistem hacmi (piston), ilişkili hız, kütle ve dış basınca bağlı potansiyel enerji terimi ile tanıtarak, atomların ve hacimden oluşan birleşik sistemin izoentalpik (sabit entalpi, NPH) topluluğunda dış basınca nasıl tepki verebileceğinin izahını yapmıştır. Andersen, atomların dinamiklerini, sistemin hacmi  $\Omega$  ile birleştirmeyi aşağıdaki Lagrange denklemiyle önermiştir;

$$\mathcal{L}_{Andersen} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \Omega^{2/3} \dot{q}_i^2 - \mathcal{U}(\Omega^{1/3}, \{q\}) + \frac{1}{2} m_\Omega \dot{\Omega}^2 - P_{ext} \Omega \quad . \quad (2.58)$$

Buradaki ilk iki terim, atomların kinetik ve potansiyel enerjisi olup, hacime olan bağımlılıkları açıkça gösterilecek şekilde tanımlanmıştır. Terimler, kartezyen konumları  $r_i$  yerine ölçeklendirilmiş  $q_i = \Omega^{-1/3} r_i$  örgü koordinatları cinsinden ifade edilmiştir. Üçüncü ve dördüncü terimler sırasıyla, dinamiksel değişken olan  $\Omega$  hacmin kinetik ve potansiyel enerjilere karşılık gelir. Terim  $m_\Omega$  termostatın kütlesi ve  $P_{ext}$  sisteme uygulanan dış basınçtır. Hacim sabit olduğunda, kinetik enerjisi sıfır olur ve hacim potansiyel enerjisi sabit kalır. Bu durumda  $\mathcal{L}_{Andersen}$  mikrokronik Lagrange'a indirgenir. Bununla birlikte, hacim serbestçe hareket ettiğinde, atomların ve hacmin oluşturduğu birleşik sistemin yönlendirdiği gibi artan veya azalan dış basınca tepki verecektir. Hacim sonunda yerleşecek ve ortalama bir değer etrafında salınacaktır. Aşağıdaki denklemler kullanılarak Lagrangian denkleminde Hamiltonyen formuna geçişi kolaylıkla sağlanır (Goldstein 1980);

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad (2.59)$$

ve

$$\mathcal{H} = \sum_i \dot{q}_i p_i - \mathcal{L} \quad . \quad (2.60)$$

Andersen'in yaklaşımı sadece hacimdeki dalgalanmaları dikkate alır, diğer bir değişle simülasyon kutusunun büyüklüğünün değişimine izin verilir, fakat şeklinin

sabit kalmasına zorlanır. Bu durum sıvılar için sorun oluşturmaz, fakat kristaller için kısıtlayıcı olmaktadır. Özellikle malzeme bir fazdan diğer bir katı faza geçtiğinde, sadece hücrenin hacmi değil, şekli de değişmektedir. Bu durumları dikkate almak için, Parinello ve Rahman (1980, 1981) Anderson'un geliştirdiği metodu aşağıdaki Lagrangian denklemi ile genelleştirmiştir;

$$\mathcal{L}_{PR} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{q}_i H^t \cdot H \dot{q}_i - \mathcal{U}(q, H) + \frac{1}{2} M_H \text{Tr}(\dot{H}^t \dot{H}) - P_{ext} V \quad (2.61)$$

Bu denklemde, Anderson'un serbestlik derecesi olarak tanımladığı hacim yerine simülasyon kutusunun şeklini tanımlayan vektör bileşenlerini veren H matrisi yer almaktadır. Burada, atomların kartezyan koordinatları  $r = Hq_i$  bağıntısı ile tanımlanmaktadır. Bu formülasyonla, sadece hücrenin şeklinin bozulmasına izin verilmemekte, uzayda serbestçe yönelimdeki değişikliklere de sebep verilmektedir.

Andersen (1980) sabit basınç koşulunun (NPH topluluğu) yanında sabit sıcaklık durumunda (kanonik veya NVT topluluğu) simülasyonları gerçekleştirmek için de bir metot geliştirmiştir. Bu metoda göre, atom rastgele seçilip, bunun hızı simülasyonun istenen sıcaklığa karşılık gelen Maxwell-Boltzmann dağılımından elde edilmektedir. Bu metoda Andersen termostatı denilmektedir. Andersen'in sabit basınçta simülasyon yapma prosedürü deterministik iken, sabit sıcaklıktaki prosedürü stokastiktir. Fakat Andersen termostatı, dinamiksel özellikleri iyi tanımlayamamakta, özellikle taşınım özelliklerde hızlı bir tutarsızlık göstermektedir. Sabit sıcaklık ortamında deterministik yaklaşan kanonik küme simülasyon yöntemi Nosé (1984) tarafından sağlanmıştır. Nosé sisteme serbestlik derecesi  $s$  olan ısı banyosunu ilave ederek, sistemin sıcaklığını dinamiksel olarak kontrol etmiştir. Lagrangian denklemi aşağıdaki gibidir;

$$\mathcal{L}_N = \frac{1}{2} \sum_i m_i s^2 \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2} m_s \dot{s}^2 - U(\{r\}) - g k_B T_{ext} \ln s \quad (2.62)$$

Burada  $g$  sistemin serbestlik derecesinin sayısını,  $k_B$  Boltzmann sabiti,  $s$  termostatın serbestlik derecesi,  $m_s$  termostatın kütlesi ve  $T_{ext}$  ise sistemin istenilen sıcaklığıdır.

(2.62) Eşitliği ile verilen Nosé termostatın Lagrangian denkleminin Hamiltonyen karşılığı aşağıda verilmektedir;

$$\mathcal{H}_N = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + U(\{r\}) + \frac{p_s^2}{2m_s} + gk_B T_{ext} \ln s \quad . \quad (2.63)$$

Burada,  $p_i = m_i s^2 \dot{r}_i$  i. atomun momentumu ve  $p_s = m_s \dot{s}$  ise termostatın momentumudur.

Daha sonra, Hoover (1985) ısı banyosunun termodinamik sürtünme katsayısını  $\eta = s P_s / m_s$  şeklinde tanımlayarak, Nosé'un sabit sıcaklık teorisindeki denklemler daha kullanışlı hale gelmiştir. Nosé–Hoover termostat hareket denklemleri aşağıdaki gibi tanımlanmıştır;

$$\vec{\dot{r}}_i = \frac{\vec{P}_i}{m_i} \quad , \quad (2.64)$$

$$\vec{P}_i = \vec{F}_i - \eta \vec{P}_i \quad (2.65)$$

ve

$$\dot{\eta} = \frac{\sum_i \frac{P_i^2}{m_i} - gk_B T}{Q} \quad (2.66)$$

Sürtünme katsayısı sabit olmayıp, pozitif ve negatif değerler olarak ısı banyosunun dinamiğini kontrol etmek için kullanılır. Atomların toplam kinetik enerji  $gk_B T$ 'den büyük olduğunda, dolayısıyla  $\dot{\eta}$  pozitif değer alır ve ısı banyosunda bir sürtünme oluşturur. Bu sürtünme de ısı banyosunun kinetik enerjisinden daha az olacak tarzda atomların hareketinin yavaşlamasına neden olur. Diğer bir yanda, eğer atomların toplam kinetik enerji  $gk_B T$ 'den küçük olursa,  $\dot{\eta}$  negatif olur, dolayısıyla atomlar ısı banyosunun kinetik enerjisine ulaşmak için hızlanırlar. Atomların sıcaklığı ısı banyosunun  $T$  sıcaklığına sahip olduğunda termodinamik denge sağlanmış olur. Bu durumda, sistemin enerjisinde dalgalanmalar oluşmasına izin verilerek, sistem ve ısı banyosunun toplam enerjisinin sabit olması sağlanır. Böylece Nose-Hoover termostat yöntemi ile kanonik topluluğu (NVT) MD simülasyonu temelleri elde edilmiş olunur.

Daha sonraları Ray ve Rahman (1985), Parinello (1981) tarafından geliştirilen dinamiksel sabit basınç metoduna Nosé-Hoover'in sabit sıcaklık teorisini ekleyerek NPT istatistik topluluğunun MD simülasyonları için metot geliştirmişlerdir;

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} + U\left(V^{-\frac{1}{3}} \vec{r}\right) + \frac{P_V^2}{2W} + P_{ex} V + \frac{P_s^2}{2Q} + g k_B T \ln(s) \quad (2.67)$$

Burada,  $(r_i, P_i)$  i. atomun faz uzay parametreleri,  $(V, P_i)$  Parinello ve Rahman'ın tanımladığı MD hücrenin hacmi ve momentumu ve  $(s, P_s)$  ise Nosé termostatın faz uzayı parametreleridir. Denklem (2.67)'daki ilk iki terim N atomlu sistemin Hamiltonyenini, ikinci iki terim MD hücrenin ve son iki terim de Nosé termostatın katkılarını vermektedir.

## 2.2.7 Simülasyon Yazılımları

MD, biyoloji ve biyokimyadan jeokimya, malzeme bilimi ve polimer fiziğine kadar birçok disiplinlerde kullanılan ve atomik düzeyde çok sayıda parçacığın etkileşimini analiz eden bir hesaplama aracıdır. Bu simülasyonlar, malzeme ve laboratuvar maliyetleri ve üretim süresi açısından maliyet tasarrufunu sağlamak için gerçekleştirilir. Bilgi işlem ve bellek maliyeti göz önünde bulundurulduğunda, milyonlarca etkileşiminin simülasyonu süper bilgi işlem ortamlarının (süper bilgisayarlar) kullanımı ile verimli hale gelir.

2000'lerin başında, tüm MD algoritmaları Merkezi İşlem Birimlerine (Central Processing Units, CPU'lar) dayanmakta olup, birden fazla CPU kullanarak bunların simülasyonları süper bilgisayarlarda gerçekleştiriliyordu. Son zamanlarda, Grafik İşleme Birimi'nin (Graphics Processing Unit, GPU) piyasaya sürülmesi ile, büyük ölçüde paralel hesaplama önem kazanmış olup, bu durum MD simülasyonlarının verimini artırmıştır. Son yıllarda, çoğu temel MD kodları GPU'lar için oluşturulmuş ve hatta GPU'larda kullanılmak üzere özel olarak yazılmış MD kodları bile geliştirilmiştir (ACEMD61). Günümüzde çeşitli yüksek performanslı MD simülasyon paket programları ticari ve açık kaynak kodlu olarak literatüre sunulmuştur. Örneğin;

LAMMPS (Plimpton 1995), DL POLY (Smith 1996; 2002) Moldy (Refson 2000), IMD (Gahler 2000), NAMD (Nelson 1996, Kale 1999), Gromacs (Berendsen 1995, Lindahl 2001), CHARMM (Karplus 1983) ve AMBER (Pearlman 1995). Birçok bilimsel çalışma ile bu programların güvenilirlikleri ve verimliliği test edilmiştir. Bu programların bazıları Tablo 2.3’de listelenmiş olup, kullanım alanları ve özellikleri verilmiştir. Bu tez çalışmasında LAMMPS MD yazılım programı kullanılmış olup, aşağıdaki alt başlıkta detaylıca verilmiştir.

### **2.2.7.1 LAMMPS Paket Programı**

LAMMPS (Large-scale Molecular Massively Paralel Simulator) daha çok malzeme simülasyonuna odaklanmış bir MD simülasyon yazılımıdır. LAMMPS başlangıçta Cooperative Research and Development Agreement (CRADA) ve United States Department of Energy tarafından geliştirilmiştir. Yazılım güncelleme ve dağıtım ile ilgili sorumluluklar görevleri şu an Sandia National Laboratories ve Temple University arasında paylaşılmıştır (LAMMPS). Ücretsiz ve özgür bir yazılım olup GNU lisansına sahiptir. İlk versiyonları FORTRAN 77 ve FORTRAN 90 ile yazılmış olup, güncel durumu ise C++ dilinde mevcuttur.

LAMMPS programında oldukça çeşitli moleküler yapı modellenebilir; atomik yapılar, polimerler, bulk sistemler (metaller, seramikler, oksitler), granüller, iri taneli yapılar. Bunun yanısıra mezoskopik sistemler de farklı potansiyel ve başlangıç koşulları kullanarak çalışılabilir. İki boyutlu ve üç boyutlu sistemleri, birkaç atomdan milyar atoma tasarlanabilir.

LAMMPS paralel hesaplamaya uyumlu olarak yazılmıştır. Bunun için MPI (message-passing library) kütüphanesini kullanmaktadır. Bu kod kütüphanesine sahip birkaç bilgisayar simülasyondaki hesaplama yükünü paylaşabilir. Dolayısıyla süper bilgisayarlarda LAMMPS çalıştırılabildiği gibi dizüstü ve masaüstü bilgisayarlarda da sorun yaşamadan kullanılabilir. Günümüzde artık çok çekirdekli işlemciler yaygınlaşmıştır. MPI çekirdekleri kullanarak paralel hesaplama işlem zamanını kısaltır. Son yıllarda çekirdekli işlemcilere ek olarak bilimsel paralel hesaplara uygun ekran kartları (GPU) üretilmiştir. LAMMPS MPI haricindeki CUDA gibi kod kütüphaneleri kullanarak paralel hesaplamalarda ekran kartlarını da kullanabilir.

**Tablo 2.3:** MD yazılımları.

<b>Yazılım İsmi</b>	<b>Kullanım Alanı</b>	<b>Lisans Ve Erişim</b>	<b>Kod</b>	<b>Sorumlu Kuruluş</b>
LAMMPS	Katı hal, malzeme bilimi	Ücretsiz, açık kaynak	C++	Sandia
AMBER	Biyomolekül	Simülasyon Ticari, analiz ücretsiz	Fortran,C	Ambermd.org
CP2K	Katıhal, Kuantum model	Ücretsiz, açık kaynak	Fortran	CP2K
NAMD+ VMD	Biyomolekül	Ticari olmayan amaçlar için ücretsiz	C++	Beckman Institue
GROMACS	Biyomolekül	Ücretsiz açık kaynak	C	gromacs.org
BOSS	Genel Moleküler dinamik	Akademisyenler için ücretsiz	Fortran	Yale University
ACEMD	Biyomolekül	Ticari	CUDA	Acellera Ltd
CHARMM	Biyomolekül	Akademisyenler için ücretsiz	Fortran,CUDA	Charmm.org

En genel anlamıyla parçacık etkileşimlerini incelemek için Newton hareket denklemlerini kullanılmaktadır. Bu parçacık atom, molekül, iri taneli yapı veya mezoskopik, veya makroskopik malzeme olabilir. Etkileşimleri incelemek için kullanılan modeller çoğunlukla kısa mesafe etkileri dikkate almaktadır. Uzun mesafeler için ek özellikler desteklenmiştir. LAMMPS birbirine yakın atomları takip için komşu atom listeleri oluşturmaktadır. Bu listeler çok yakın mesafelerde itici olan parçacıklar için optimize edilmiştir. Böylece parçacıkların yerel yoğunluğu asla fazla büyük olamaz.

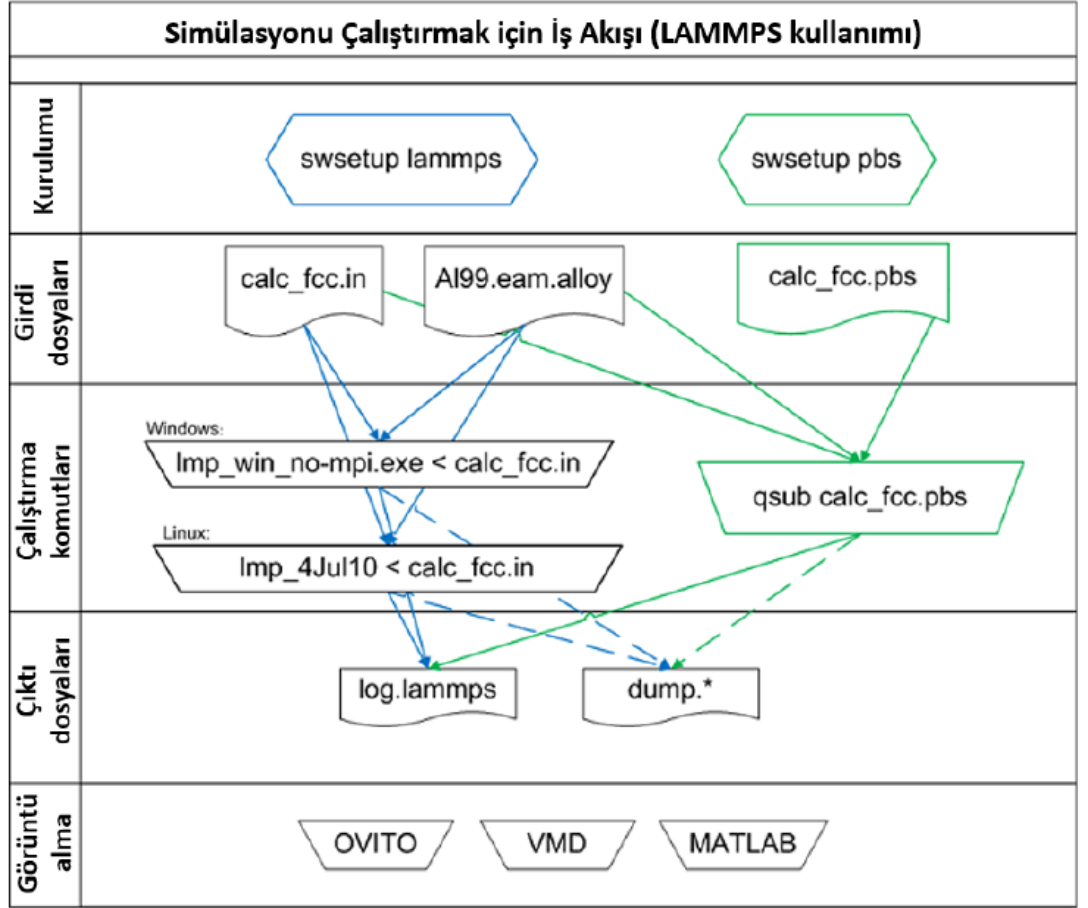
LAMMPS açık kaynak olduğu için kodlarına erişilebilir ve değiştirilebilir. Başlangıçtan itibaren kapasitesini geliştirecek fonksiyonların kolay eklenmesi için

modüler olarak tasarlanmıştır. Hatta şu an kaynak kodunun %95'i eklenti dosyalarıdır. Yeni özellikler için *github* üzerinden talepte bulunulabilir (Github LAMMPS<sup>a</sup>).

LAMMPS geliştiricileri yazılım özelliklerini genişletmeye odaklanmıştır. Bu sebeple görsel ara yüzü yoktur ve komut satırından erişilir. Simülasyon sonucunun analizi de kullanıcıya bırakılmıştır. İstendiği takdirde çeşitli yazılım dillerinde ara yüz oluşturulabilir. LAMMPS kaynak kodu kütüphane olarak da kullanılabilir. Buna örnek Python dili kullanan PyLammps (LAMMPS 2021) verilebilir.

Şekil 2.6' de LAMMPS paket programı çalışma şeması verilmiştir. LAMMPS çalıştırılırken girdi (input) dosyasında nelerin hangi başlangıç koşullarında hesaplanmak istediği belirtilir. Bu dosyada (text) potansiyel etkileşimi belirleyen dosya da tanımlanır. Girdi dosyalarını tek seferde işleyen programlardan farklıdır LAMMPS bu girdiyi tek seferde değil, satır satır okur. Bu yüzden girdi dosyasında komut sıralaması önemlidir. Programda çalışmama koşulunda pek çok hata LAMMPS tarafından tanımlanmıştır. Bu özelliği ile kullanıcıya nerede hata olduğu konusunda yol gösterir. Sonuçlar başarılı bir şekilde alınmış ise yine format olarak text dosyası olan "log.lammps" ve "dump" dosyalarında sırasıyla istenen özellikler ve simülasyondaki atomların üç boyuttaki koordinatları kaydedilir. Bu çıktılar farklı programlarla analiz edilebilir. Görsel olarak OVITO (2021) gibi araçlarla atom yapıları analiz edilebilir.





Şekil 2.6: LAMMPS çalışma akış şeması.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Hesaplama Yöntemi

Bu tez çalışmasında, saf C ve Si malzemelerin nanoyay modelleri tasarlandı ve bazı mekanik özellikleri MD simülasyon yöntemi ile araştırıldı. Si nanoyayına ısıtma işlemi uygulanarak erime mekanizması irdelendi. Atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için elmas yapıdaki C-Si sistemler için oluşturulmuş Tersoff potansiyeli (1986) kullanıldı.

Nanoyayların ekstenel simetrisi  $z$  yönünde seçildi ve aşağıda verilen koordinat sistemlerine göre oluşturuldu;

$$x(u, v) = (R + r \cos v) \cos u \quad , \quad (3.1)$$

$$y(u, v) = (R + r \cos v) \sin u \quad (3.2)$$

ve

$$z(u, v) = r \sin v + \frac{P \times u}{\pi} \quad . \quad (3.3)$$

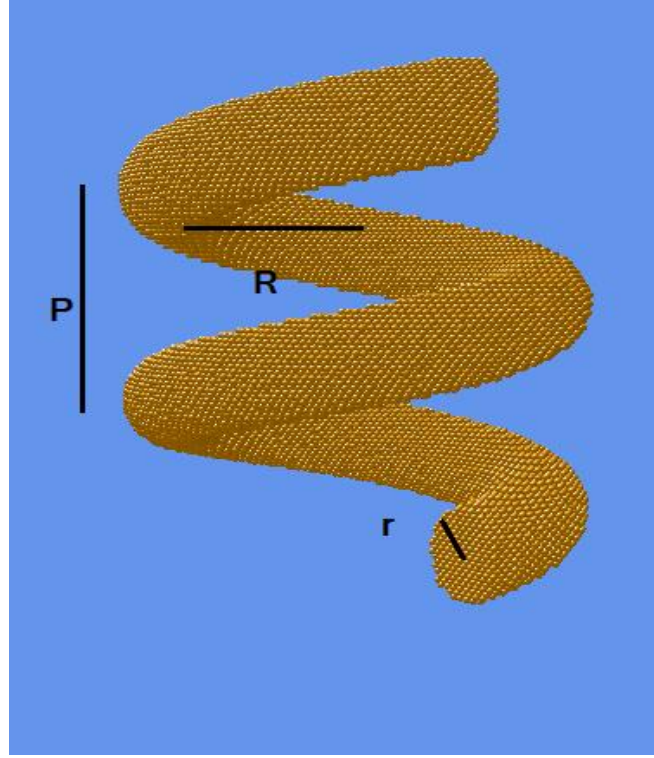
Burada,  $u$  ve  $v$  değişkenleri aşağıdaki sınırları içermektedir;

$$u \in [0, 2N\pi) \quad (3.4)$$

ve

$$v \in [0, 2\pi) \quad . \quad (3.5)$$

Denklemdaki  $r$ ,  $R$ ,  $P$  ve  $N$  yapısal parametreler olup sırasıyla tel yarıçapı, yay yarıçapı, yay aralığı ve dönme sayısını vermektedir. Bu yapısal parametreler, Şekil 3.1'de C malzemesi için oluşturulan nanoyay üzerinde gösterildi. Bu parametreler dört farklı değerde değiştirilerek, her bir malzeme için on üç farklı parametre yapısında saf nanoyay sistemleri oluşturuldu ve Tablo 3.1'de listelendi. NY olarak kodlanan referans nanoyayı  $N$ ,  $P$ ,  $r$  ve  $R$  parametreleri sırasıyla  $2$ ,  $64 \text{ A}^\circ$ ,  $16 \text{ A}^\circ$  ve  $48 \text{ A}^\circ$  olarak seçildi. Diğerleri ise NY referans yayının parametrelerinden üçü sabit tutulup diğeri üç farklı değerde değiştirilerek oluşturuldu.



**Şekil 3.1** : Nanoyay parametreleri: P yay aralığı, R yay yarıçapı, r tel yarıçapı. Burada,  $N=2$  olup dönme sayısını vermektedir.

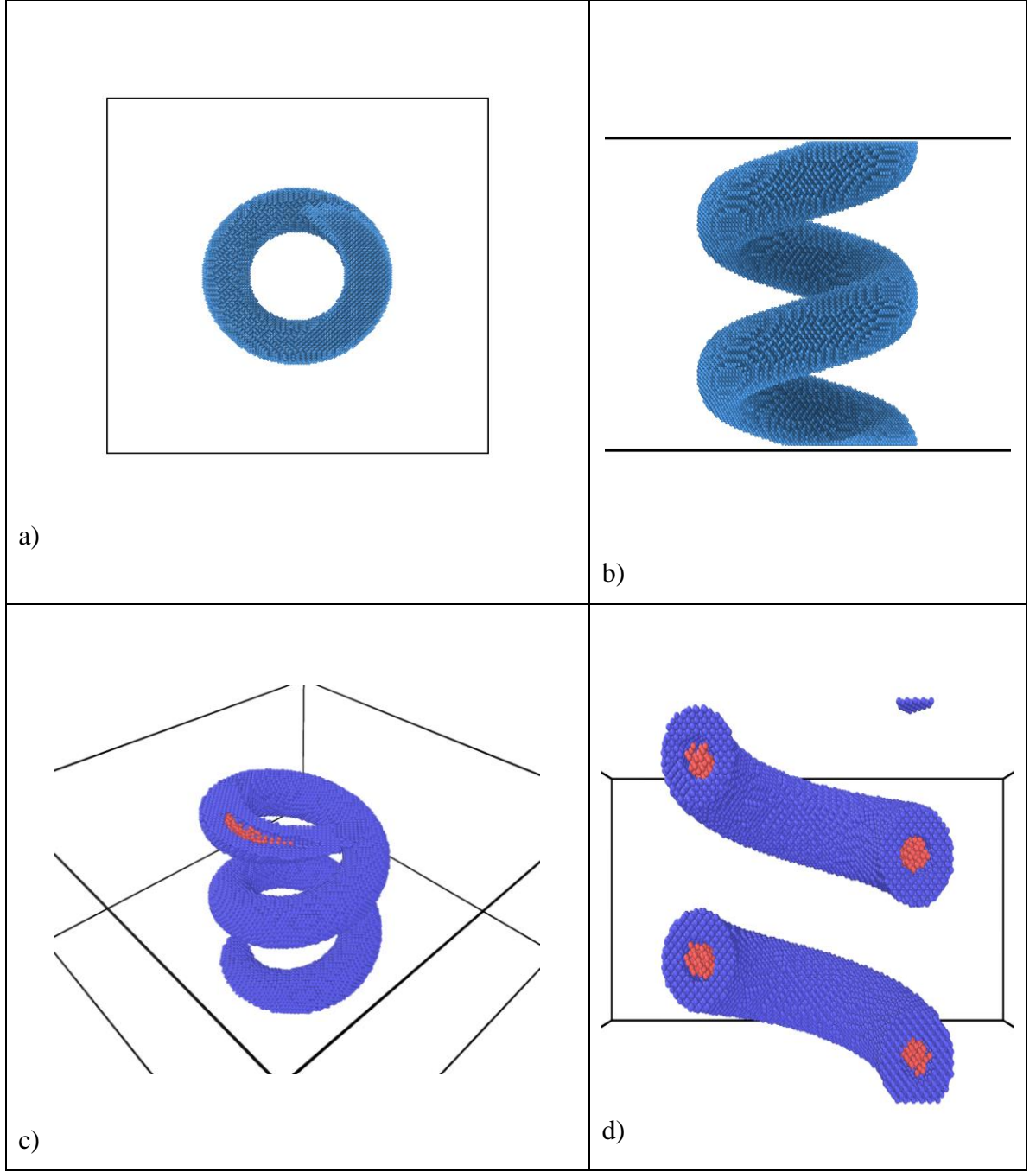
Yayları oluşturan atomları kristal sistemin düzeninde yerleştirebilmek için nanoyayın sığabileceği büyüklükte oluşturulan küpün içi elmas kristal yapısı ile dolduruldu. Daha sonra nanoyay bu küpün içine yerleştirilip yayın dışında kalan atomlar kesilerek, nanoyay elmas yapı düzeninde oluşturuldu.

Ayrıca kor@kabuk yapısında nanoyay modelleri de tasarlandı. Şekil 3.2’de gösterildiği üzere  $n = 4$  katmandan oluşan  $C(n-m)@Si(m)$  şeklindeki kor@kabuk nanoyayları  $(n-m)$  katman yarıçapındaki kor kısmına C ve onu saran  $(m)$  katman kalınlığındaki kabuk bölgesine de Si yerleştirilerek inşa edildi. Her bir katmanın yarıçapı o malzemenin örgü parametresi uzunluğunda alındı (C için  $a = 3,57 \text{ \AA}$  ve Si için  $a = 5,43 \text{ \AA}$ ).  $r = 4a$  yarıçaplı kor-kabuk nanotelin diğer parametreleri ( $R$ ,  $N$  ve  $P$ ) referans sistem olarak ele aldığımız NY modelinkileriyle (Tablo 3.1) aynı alınmıştır. Sonuçta 4 katmandan oluşan kor@kabuk nanoyayları  $C1@S3$ ,  $C2@S2$ ,  $C3@S1$  ve  $C4$  şeklinde tasarlandı. Kabuk bölgesinde malzeme cinsinin yayın mekanik özelliklerine etkisini inceleyebilmek için, iç bölgeye Si ve dış bölgeye de C malzemesini yerleştirilerek dört farklı kabuk kalınlığında Si@C kor-kabuk nanoyayları oluşturuldu:

Si1@C3, Si2@C2, Si3@C1 ve Si4. Kor@kabuk nanoyayın şematik görünümü Si2@C2 modeli için Şekil 3.2’de verildi. Ayrıca aynı şekilde saf C nanoyayın farklı yönlerden şekli de sunuldu.

**Tablo 3.1:** Yapısal parametrelere göre tasarlanan saf C ve Si nanoyay modelleri.

	Model	Yapısal Parametreler			
		N	P(Å)	r (Å)	R (Å)
Referans Nanoyay	NY	2	64	16	48
N dönme sayısı değişken	NYN1	3	64	16	48
	NYN2	4	64	16	48
	NYN3	5	64	16	48
P yay aralığı değişken	NYP1	2	80	16	48
	NYP2	2	96	16	48
	NYP3	2	112	16	48
r tel yarıçapı değişken	NYr1	2	64	20	48
	NYr2	2	64	24	48
	NYr3	2	64	30	48
R yay yarıçapı değişken	NYR1	2	64	16	64
	NYR2	2	64	16	80
	NYR3	2	64	16	96



**Şekil 3.2:** Nanoyayların şematik görünüşleri: C nanoyayın a) üstten ve b) yandan görünümü. Si<sub>2</sub>@C<sub>2</sub> kor kabuk nanoyayın c) perspektif ve d) kesit görünümü.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında 34 farklı model tasarlandı ve farklı sıcaklık altında MD simülasyonları gerçekleştirildi. Nanoyay yapısını oluşturmak için Python dilinde bir yazılım programı oluşturuldu. Bu program için ara yüz görüntüsü geliştirildi. Detaylı bilgiler Ek A'da verilmiştir.

LAMMPS hazır paket programı MD simülasyonları gerçekleştirmek için kullanıldı.  $6R \times 6R \times (N \cdot P)$  (burada,  $R$ ,  $N$  ve  $P$  yay parametreleri) boyutunda simülasyon kutusuna nanoyaylar yerleştirildi.  $z$  eksenini boyunca periyodik sınır koşulları sağlandı. Konjuge gradyent algoritması ile başlangıç yapısındaki sistemlerin minimum enerjisi sağlayarak konfigürasyon yapıları elde edildi. Hız-Verlet algoritması ile hareket denklemleri her bir  $dt = 1$  fs zaman aralığında (MD adım uzunluğu) çözüldü.

500,000 MD adım ısıtma işlemleri gerçekleştirildikten sonra, ek 500,000 MD adımı simülasyonları dengeleme işlemleri için gerçekleştirildi. Nose-Hoover termostadı kullanarak ısıtma işlemlerinde sıcaklık sabit tutuldu. Toplam enerji, potansiyel enerji, kinetik enerji, entropi, hacim, basınç ve zor gibi özellikler her bir 50 MD adımında tayin edildi. Dengeleme işleminin son 100,000 MD adımı üzerinden bu özelliklerin ortalaması alındı. Nanoyayların ısı kapasitesi ve çift dağılım fonksiyonu özelliklerini elde etmek için Python yazılımında analiz programları geliştirildi. Si nanoyayının erime sıcaklığı ve davranışı toplam enerji, ısı kapasitesi ve çift dağılım fonksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı incelenerek tayin edildi.

Hem saf hem de kor@kabuk nanoyay sistemlerin mekaniksel davranışını belirleyebilmek için çekme işlemi uygulanarak NPT MD simülasyonları gerçekleştirildi. Nanoyaylar 10 K sıcaklığında 250,000 MD adımı süresince dengeye getirildi. Sonrasında  $5 \times 10^8$  fs<sup>-1</sup> zorlanma hızı ile  $z$  yönünde sistemlere çekme uygulandı. Bu işlem yapılırken, yayın üst ve alt bölgesindeki birkaç atom katmanı sabit tutuldu. Parinello-Rahman barometre kullanımı ile sistemlerin basıncının sabitlenmesi sağlandı. Nanoyaylarda depolanan potansiyel enerjinin küçük yer değiştirmeye karşı davranışından yayların yay sabiti tayin edildi. Zor-zorlanma ilişkisinden nanoyayların akma ve çekme dayanımları kontrol edildi. Elastik sınırları içerisinde elastik modülü hesaplandı. Ayrıca sıcaklığın yay sabitine ve elastik modülüne etkisini inceleyebilmek için 10 K, 250 K, 500 K ve 1000 K sıcaklıklarda saf yaylara çekme işlemi uygulandı.

Bu tezde gerçekleştirilen MD simülasyonları ve analiz hesapları, Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi tarafından desteklenmiş PAÜ-BAP-2019FEBE050 nolu proje imkanları ile alınan iş istasyonu ve PAÜ FİZİK Bölümü Malzeme Fiziği Simülasyon Laboratuvarı olanakları ile yapıldı. Nanoyayların

mekaniksel ve termal davranışlarının tayininde kullanılan analiz özelliklerinin detayı aşağıda alt başlıklar altında açıklanmaktadır.

### **3.2 Mekaniksel özellikler**

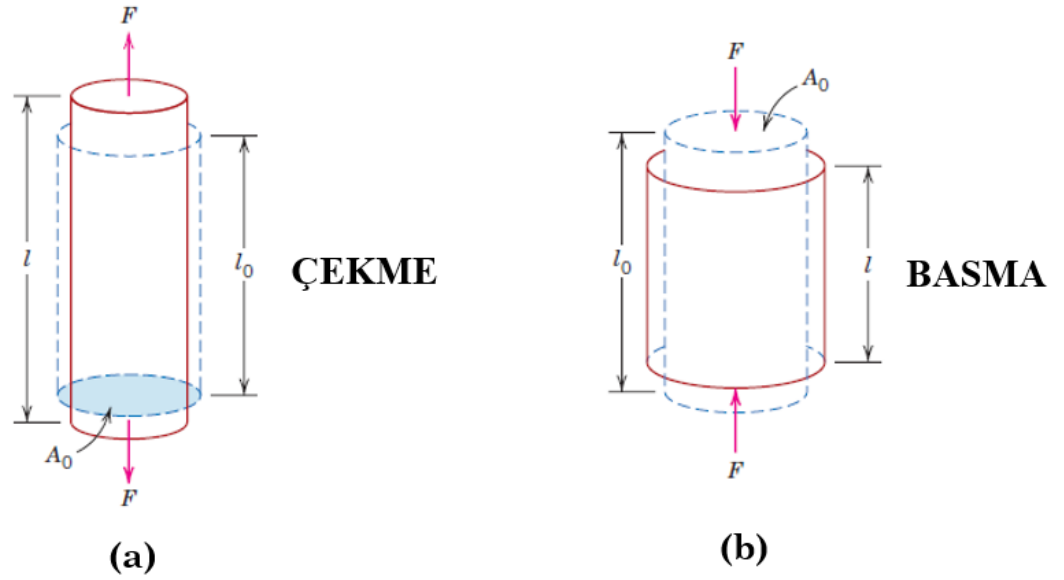
Malzemelerin mekanik özellikleri, malzemelerin kapasite ve mukavemeti hakkında bilgi üretir. Mühendislik ürünlerini incelemek için en önemli alanlardan biri olan mekanik özelliklerinin detaylıca tayin edilmesi, uzay sanayi dahil çeşitli endüstriyel alanda birçok problemin çözülmesinde etkin olur. Hammadde standardı kontrol edilebilir ve bulguları mühendislik tasarımları için rehber olur. Bu özellikler ısı ve sıcaklık miktarı ile değişmektedir. Mekanik özellikler olarak malzemelerin mukavemeti (dayanım), elastikiyet, plastisite, sertlik, kırılma, dövülebilirlik, tokluk, yorgunluk, süneklik, sürtünme ve daha fazlası sayılabilir.

#### **3.2.1 Çekme testi**

Çekme testi, malzemelerin mukavemetini kontrol etmek için mekanik test yöntemlerinde kullanılır. Verim mukavemeti (akma dayanımı), Young modülü (elastik modülü), Poisson oranı, nihai çekme mukavemeti (çekme dayanımı) çekme testinin temel özellikleridir. Yük veya zor uygulanarak, malzemenin nasıl cevap vereceği, bu gerilme testi ile belirlenir. Örneğin, bir malzeme kırılma noktasına kadar gerilir ve daha sonra malzemenin mukavemetini kontrol etmek için serbest bırakılır. Ne kadar kuvvet uygulandığı, bu testle ölçülen uzunluğundaki değişimle doğrudan ilişkilidir. Uygulanan bu kuvvet germe (zor) şeklinde ölçülür ve uzunluk değişimi gerilme (zorlanma) olarak ifade edilir.

Çekme testi, zor-zorlanma verilerinin elde edilmesini sağlayan en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu test verileriyle birçok mekanik özellik tayin edilebilmektedir. Test esnasında, uygulanan artan kuvvetin etkisinde malzeme kırılana kadar şekil değiştirir. Çekme testi Şekil 3.3 verildiği üzere, çekme ve basma şeklinde malzemeye uygulanmaktadır. Çekme yükü uygulandığında malzeme uzamakta ve gerilme esnasında malzeme daha uzun ve ince hale gelir. Eğer yük uygulandığında

malzemenin boyu kısalıyorsa, malzemeye basma yükü uygulanmıştır. Bu durumda malzemeler daha kısa ve kalın hale gelir.



Şekil 3.3: (a) Çekme yükü ve (b) basma yükü altında oluşan şekil değişimi

Uygulanan kuvvet malzemenin kesit alanının şekline ve büyüklüğüne göre değişkenlik göstermektedir. Bu sebeple, bu farklılıkları minimuma indirmek için, yük ve uzama sırasıyla zor ve zorlanma olarak normalize şeklinde kullanılır.

### 3.2.2 Zor ve Zorlanma

Zor, malzemenin  $A_0$  kesit alanına uygulanan  $F$  kuvvetin bu alana oranıdır;

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.6)$$

Diğer bir deyişle uygulanan lokal basınç anlamına da gelir. Malzemeye  $\sigma$  zoru uygulandığında, malzemenin uzunluğunda değişim oluşur. Bu değişimin orijinal uzunluğuna oranı  $\varepsilon$  zorlanmayı ifade eder;



$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad . \quad (3.7)$$

Burada,  $l_0$  ilk uzunluk,  $l$  ise çekme testi sonrasında ölçülen uzunluktur. Zorlanmanın birimi yoktur; boyutsuzdur. Her zora karşı bir zorlanma vardır. Zor ve zorlanma ikinci dereceden tensör oluştururlar;  $\sigma_{ij}$  ve  $\varepsilon_{ij}$ . Burada 'i' indisi uygulanan kuvvetin doğrultusunu, 'j' indisi ise kesit alanların normal yönlerini gösterir. Bu durumda, örneğin  $\sigma_{xy}$ ,  $A_y$  yüzey elemanına (normal vektörü y yönünde) x yönünde kuvvet etkileyen zor bileşenini tanımlar.  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  ve  $\sigma_{zz}$  bileşenleri normal zorlar veya sıkıştırma zorları diye tanımlanırken,  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yx}$ ,  $\sigma_{zx}$ ,  $\sigma_{yz}$  ve  $\sigma_{zy}$  bileşenleri ise kesme (shear) zorları ile ifade edilirler. Normal zor cismin uzunluğu boyunca sıkıştırılması veya gerilmesi durumunda, kesme zoru ise cismin düzlemlerinin birbirine göre kaymasını tanımlayan durumda oluşur. Benzer şekilde,  $\varepsilon_{ij}$  bileşenleri için de aynı tanımlamalar yapılır. Esneklik limiti içerisinde zor, zorlanma ile doğrusal bağıntı içerisindedir;

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad . \quad (3.8)$$

Burada,  $C_{ijkl}$  elastik sabiti olup, dördüncü dereceden terimlere sahiptir. Elastik sabiti, sisteme dışarıdan zor uygulandığında malzemenin gösterdiği direnci ölçer. Voigt gösterimi ile elastik sabitlerini ikili indis formunda tanımlayabiliriz;

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \quad . \quad (3.9)$$

### 3.2.3 Zor-Zorlanma Eğrisi

Katılar ve bunların mekanik özellikleri ile ilgilendiğimizde, elastik özellikleri hakkında bilgiler edinmek önemlidir. Bu malzemelerde farklı yükler altında zor-zorlanma ilişkilerini inceleyerek malzemelerin elastik özelliklerini öğrenebiliriz. Tipik zor-zorlanma eğrisi Şekil 3.4' de verilmiştir. Bu eğride vurgulanan bazı noktalar vardır: Orantı sınırı (A), elastik sınır (akma dayanımı, B), düşük verim noktası (C), çekme dayanımı (D) ve kırılma noktası (E).

Orantı sınırına kadar sisteme yük uygulandığında, Hooke Yasası bu bölgede geçerli olup, zor ve zorlanma arasında doğrusal bir bağıntı oluşur. Bu limitte, zor-zorlanma oranı bize Young modülü veya elastik modülünü olarak bilinen bir orantı sabitini verir. Grafikteki OA noktası orantı sınırını temsil eder.

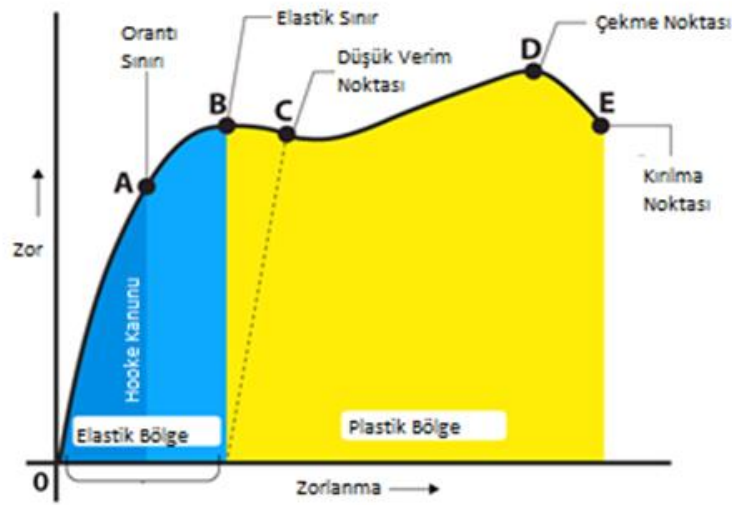
Genellikle 0,05 zorlanma miktarlarına kadar metalik malzemeler elastik davranış sergilerler. Diğer bir deyişle gerilen malzeme serbest bırakıldıktan sonra, malzeme orijinal şekline geri döner. Malzemeyi daha fazla deforme ettiğimizde, bu bölgede Hooke bağıntısı geçerliliğini yitirir, malzeme orijinal şeklini koruyamaz, artık malzeme plastik deformasyona uğrar. Plastik deformasyonun başladığı zoru tayin etmek, malzeme tasarımında önemlidir. Elastik-plastik deformasyon geçişinin olduğu zor değerine elastik sınır veya akma dayanımı (Şekil 3.4' de B noktası) denilmektedir. Akma dayanımını tespit etmek genelde zordur, bunun için 0,002 civarı zorlanma değerinden eğriye paralel bir doğru çizilir. Bu doğrunun eğri üzerinde kestiği nokta akma dayanımı olarak alınır. Şekilde C noktası ile belirlenen düşük verim noktasında plastisite oluşmaya başlar ve sonrasında kalıcı plastik deformasyon oluşur. Daha sonra, zorlanma kırılma noktasına kadar artış gösterip, daha sonra ani kopmanın olduğu şekilde E noktasına kadar azalmaktadır. Çekme dayanımı bu eğride oluşan maksimum zora (Şekil 3.4' de D) karşılık gelmektedir. Diğer bir deyişle, çekme dayanımı malzemenin dayanabileceği maksimum yüküdür. Bu yükten sonra malzeme kırılmaktadır.

### 3.2.4 Elastik ve Plastik Değişim

Malzemeye uygulanan zoru kaldırdıktan sonra, malzeme orijinal haline geri dönerse, bu özellik esneklik olarak bilinir. Elastikiyet, malzemelerin mikroskobik özelliklerine bağlıdır ve malzemedan malzemeye değişir. Örneğin, metaller kristal kafesten oluşur, bu nedenle yeniden şekillendirme bu kristal hücrelere bağlıdır. Kauçuk ve polimerler malzemelerinde, polimer zincirleri uygulanan zorun etkilerinden sorumludur.

Elastik sınır ve elastik modülü tüm elastikiyet olgusunu açıklar. Çelik gibi sert malzemelere deformasyona uğratabilmek için, yüksek elastik modüllerine sahip oldukları için yüksek zor uygulamak gereklidir. Öte yanda, kauçuk gibi yumuşak malzemeler düşük elastik modülüne sahiptirler ve deformasyona uğratmak daha

kolaydır. Ancak, elastik sınırın üzerinde yüksek zor uygulandığında, uygulanan zoru kaldırdıktan sonra malzeme orijinal formuna geri dönmez, hatta başka farklı boyut veya malzeme şekline dönüşür. Burada kalıcı olarak deformasyon meydana gelir. Artık malzeme plastik deformasyonun etkisindedir. Elastik sınır, elastik ve plastik deformasyon arasındaki sınırdır. Bu sebeple, elastikiyet hem elastik modülüne hem de elastik sınıra bağlıdır. Örneğin, kauçuklar yüksek elastik sınır ve düşük elastik modüllerini sergilerler. Böylece, lastikleri daha büyük değerlere kadar germek daha kolaydır.



Şekil 3.4 Zor- Zorlanma eğrisi (BYJUS).

Zor arttığında, Hook yasasına göre belirli bir sınır içinde gerginlik de artar. Ancak bu elastik sınırın ötesinde, zor ile zorlanma doğru orantılı değildir. Plastisite bu elastik sınırın ötesinde gerçekleşir. Plastik davranış, bir malzemenin kalıcı deformasyonunu açıklar. Gerilmeyi giderdikten sonra, malzeme orijinal şekline veya boyutuna geri dönmez. Örneğin, kauçuk daha fazla zor taşımaz ve maksimum gerilme uyguladıktan sonra kırılma noktasına geçer ve geri dönmez. Plastisite yine malzemedan malzemeye değişir.

### 3.2.5 Elastik Modülü

Malzemeler küçük zorlara maruz kaldığında, zor ve zorlanma arasında doğrusal bir bağıntı oluşmakta olup, Hooke Yasası'nı sağlamaktadır;

$$\sigma = E\varepsilon \quad . \quad (3.10)$$

Burada,  $E$  orantı sabiti Young modülü veya elastik modülü olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3.4'de görüldüğü üzere, orantı limitine kadar zor-zorlanma arasında doğrusal bir bağıntı bulunmaktadır. Doğrusal bu eğrinin eğimi Young modülünü vermektedir. Thomas Young (18.yüzyıl) katıların elastikiyetini tek boyutta incelemiştir. Young modülü bir malzemenin temel özelliğidir ve esas olarak basınca ve sıcaklığa bağlıdır. Young modülü herhangi bir malzemenin sertliği hakkında bilgi verir. Ayrıca, malzemeye çekme zoru veya basma zoru uygulanarak, izotropik malzemenin boyutlarını açıklar.

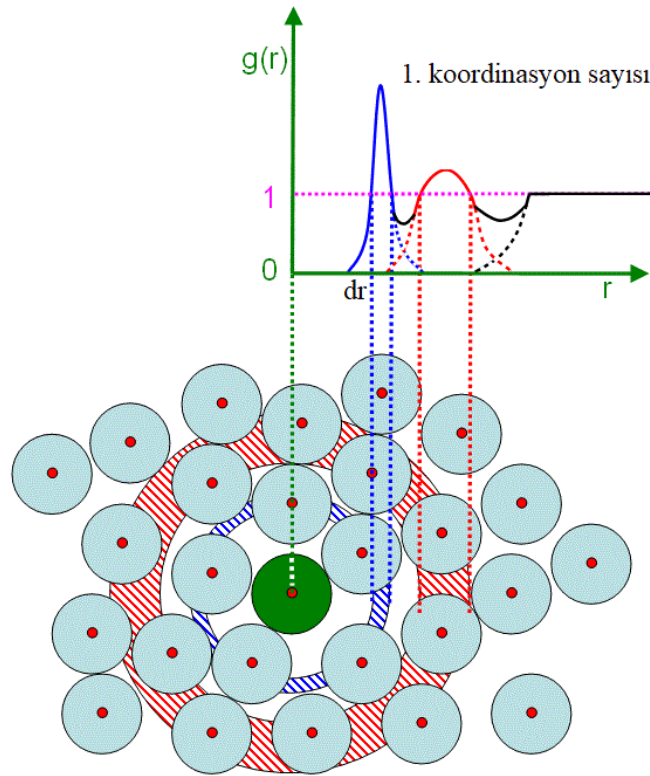
## 3.3 Termal Özellikler

### 3.3.1 Çift dağılım fonksiyonu

Çift dağılım fonksiyonu ( $g(r)$ ) sistemlerin yapısal özelliklerinin incelenmesini sağlar.  $g(r)$  fonksiyonu, merkezdeki bir atomun kendisinden  $r$  uzaklığındaki komşu atomların bulunma olasılığını tanımlar. Şekil 3.5'de görüldüğü üzere, merkezdeki yeşil renkteki atomdan  $r$  kadar uzaklıktaki ve bu atomu çevreleyen  $dr$  kalınlığındaki halkaya karşılık gelen  $g(r)$ 'deki birinci tepenin altında kalan alan 1. koordinasyon atom sayısını, ikinci tepenin altındaki alan 2. koordinasyon atom sayısını ve diğer tepelerin altında kalan alanlar da diğer komşu koordinasyon atom sayısını vermektedir.

Çift dağılım fonksiyonu, belirli bir hacimde bulunan parçacık çiftleri arasındaki mesafelerin dağılımını açıklar. Çift dağılım fonksiyonu yoğunluğa ve sıcaklığa bağlıdır. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi  $r$  uzaklığında  $dr$  kalınlığındaki halkada bulunan atomların bulunması ile elde edilir. Böylece malzemenin yapısal ve termodinamik özellikleri hakkında bilgi verir.  $g(r)$ 'in farklı fazlardaki davranışları Şekil 3.6'da özetlenmiştir. Kristal yapıdaki sistemlerin çift dağılım fonksiyonları belirli

uzaklıklarda keskin pik davranışlarının göstermesinin sebebi o uzaklıklarda kristal düzeninde atomların yoğunlaştığını gösterir. Şekil 3.6 b) şıkında ikinci tepecikteki yarımla amorf yapıların karakteristik özelliğidir. Sıvı durumda kristal keskin pikler yumuşamakta ve genişlemekte olup, gittikçe kristal düzenin bozulduğunu işaret etmektedir (Şekil 3.6 c). Gazlarda ise, atomlar rastgele dağılma eğiliminde olup, atomların her bölgede eşit miktarda dağıldığını ifade eder (Şekil 3.6 d).



**Şekil 3.5:** Çift dağılım fonksiyonu.

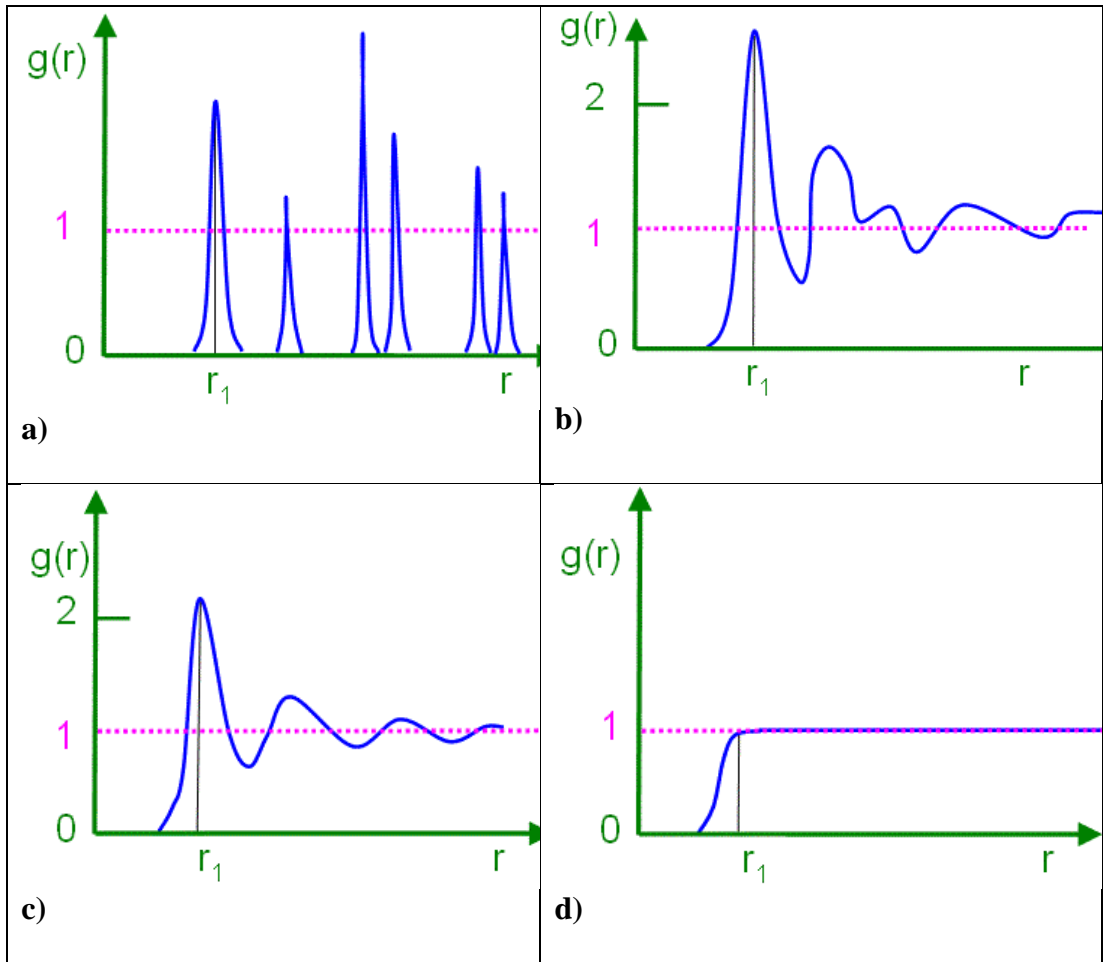
Birden fazla çeşit atom için de çift dağılım fonksiyonu belirlenmesi mümkündür.  $g(r)$ , yoğunluk – yoğunluk korelasyon fonksiyonu şeklinde (Hwang ve Lee 2005) aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad . \quad (3.11)$$

Bu denklemde,  $V$  sistemin hacmi,  $N$  atom sayısı,  $r$  merkez atom ile diğer atomlar arasındaki uzaklık,  $r_{ij}$  kabuk içindeki atomların uzaklığıdır. Bu tanımı aşağıdaki matematiksel bağıntı ile de gösterebiliriz (Haile 1992);

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (3.12)$$

Burada,  $n(r)$  koordinasyon sayısı ve  $4\pi r^2 \Delta r$  kabuğun hacmidir.



**Şekil 3.6:**  $g(r)$  çift dağılım fonksiyonu; a) katı kristaller, b) katı amorf yapılar, c) sıvı ve d) gaz fazları için.

### 3.3.2 Isı kapasitesi

Isı kapasitesi maddenin karakteristik bir özelliğidir ve sıcaklığının bir birim artırmak için gerekli ısı miktarıdır. Bir nesnenin ısı kapasitesi  $C$  ile gösterilir;

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad . \quad (3.13)$$

$M$  kütleli bir cisme  $\Delta Q$  kadar ısı verildiğinde sıcaklık  $\Delta T$  kadar yükselmektedir. Faz geçişi esnasında sıcaklık değişmeksizin maksimum aldığı enerji erime noktasını tespit etmede önemlidir. Erime esnasında sistem enerji almaya devam etse de sıcaklık değişmez. Sistemin sıcaklığını iki süreçte değiştirebilirsiniz; Sabit hacimde veya sabit basınçta.

Sabit hacimde bir işlemde geçen bir sistem, hiçbir iş yapılmadığını ima eder, bu nedenle sağlanan ısı sadece iç enerjideki değişime katkıda bulunur. Bu şekilde elde edilen ısı kapasitesine sabit hacimde özgül ısı (sabit hacimde ısı kapasitesi) denir ve  $C_v$  olarak gösterilir;

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad . \quad (3.14)$$

Bu denklemden de anlaşılacağı üzere, sabit hacimde ısı kapasitesi sistemin toplam enerjisinin sıcaklığa göre türevi şeklinde tanımlanmaktadır. Diğer bir yanda, sabit basınçta ısı kapasitesi ise sistemin  $H$  enthalpisinin sıcaklığa göre değişimi şeklinde ifade edilir;

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad . \quad (3.15)$$

Malzemelerin erime sıcaklığını bulmak için  $C_v$ 'nin sıcaklığa göre değişimi incelenir. Faz geçişi sırasında ne kadar enerji verilirse verilsin sistemin sıcaklığı artmaz, fakat atomun örgü düzenini değiştirir.

Isı kapasitesini tespit etmenin diğer yöntemi ise enerji dalgalanmalarının istatistiksel ortalamasıdır (Allen ve Tildesley 1987). NVT kanonik küme istatistiğine göre, kinetik enerjiden gelen kısım sabit olduğu için ısı kapasitesini potansiyel

enerjideki değişim oluşturmaktadır. TVN kümesinde  $Z$  eşbölüşüm fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$Z = \frac{1}{c} \int e^{\frac{-H}{k_B T}} (d_p d_r)^N \quad . \quad (3.16)$$

Burada  $H$  sistemin Hamiltonyeni,  $k_B$  Boltzman sabitidir. Denklemdaki integral faz uzayı hacmi üzerinden alınmaktadır. Hamiltonyen küme ortalaması ile toplam enerji elde edilir;

$$\langle H \rangle = E = \frac{\frac{1}{c} \int H e^{\frac{-H}{k_B T}} (d_p d_r)^N}{\frac{1}{c} \int e^{\frac{-H}{k_B T}} (d_p d_r)^N} \quad . \quad (3.17)$$

Denklem (3.14) uygulanırsa

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} \langle H^2 \rangle - \frac{1}{k_B T^2} \langle H \rangle^2 \quad (3.18)$$

denklemini elde edilmektedir. Her iki taraf  $Nk_B$  ifadesi ile bölündüğünde aşağıdaki denklem oluşur;

$$\frac{C_v}{Nk_B} = \frac{C_v}{Nk_B^2 T^2} = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \quad . \quad (3.19)$$

NVT istatistik kümesinde kinetik enerjiden gelen terim sabittir. Hamiltonyen denklemini buna göre tanımlandığında,  $C_v$  denklemini aşağıdaki gibi olur;

$$\frac{C_v}{k_B} = \frac{1}{Nk_B^2 T^2} (\langle PE^2 \rangle - \langle PE \rangle^2) + \frac{3}{2} \quad . \quad (3.20)$$

Burada,  $N$  toplam atom sayısı ve  $\langle PE \rangle$  potansiyel enerjinin istatistik küme ortalamasıdır.



### 3.4 Yay Fiziği

Fiziksel olarak yay, mekanik enerjiyi depolayabilen elastik cisimlerdir. Genelde metallere yapılır. Yay terimi yaygın olarak sarmal yapıdaki yaylar için kullanılmaktadır.

Kuvvetin etkisi ile konumu değişen genel bir fiziksel sistem (pürüzsüz yatay bir yüzey üzerindeki bir sarmal yaya bağlı cisim) Şekil 3.7’de verilmiştir. Yay, denge ( $x=0$ ) konumundan gerilir veya sıkıştırılırsa, cisim üzerine

$$\vec{F} = -k\vec{x} \quad (3.21)$$

ile verilen bir kuvvet uygular. Bu kuvvet geri çağırıcı kuvvet olarak adlandırılır. Burada  $x$ , cismin gerilmemiş ( $x = 0$ ) konumuna göre yer değiştirmesi,  $k$  yayın kuvvet sabiti olarak adlandırılan pozitif bir sabittir. Yaylar için Hooke kanunu olarak bilinen bu kuvvet yasası, sadece küçük yer değiştirmeler için geçerlidir. Eşitlikteki eksi işareti ise, yayın etkilediği kuvvetin daima yer değiştirme ile zıt yönlü olduğunu ifade eder. Diğer bir deyişle, elastik sınırın ötesine uzatılmadığı veya çekilmediği sürece yaylar Hooke kanuna uyar. Sert yaylar daha büyük, yumuşak yaylar daha küçük  $k$  değerlerine sahiptir (Martin 2020).

Yay  $x$  yer değiştirmesi kadar sıkıştırılıp bırakıldığında yay kuvveti

$$W = \frac{1}{2} k x^2 \quad (3.22)$$

kadar iş yapar. Ayrıca, yay sıkıştırıldığı veya gerildiğinde bu iş miktarı kadar yayda potansiyel enerji depolanır;

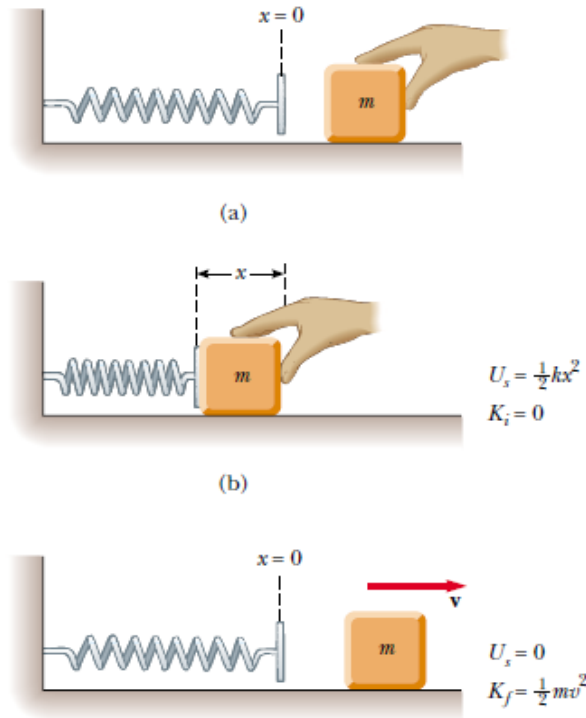
$$U = \frac{1}{2} k x^2 \quad (3.23)$$

Yay denge konumundan sıkıştırıldığında cismin kinetik enerjisi potansiyel enerjiye dönüşür. Yay denge konumuna tekrar geldiğinde yayda depolanan potansiyel enerji cisme kinetik enerji olarak aktarılır (Şekil 3.8);

$$K = \frac{1}{2} m v^2 \quad . \quad (3.24)$$



**Şekil 3.7:** Pürüzsüz yatay bir yüzey üzerindeki bir sarmal yaya bağlı  $m$  kütleli bir cisim gerildiğinde veya sıkıştırıldığında, cisim üzerine etkiyen geri çağırıcı  $F$  kuvvetin gösterimi.



**Şekil 3.8:** Sıkıştırılan yayda depolanan  $U$  potansiyel enerjisi ve serbest bırakıldığında  $K$  kinetik enerjiye aktarımı.

## 4. VERİLER VE YORUM

Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, yeni nano yapıları malzemeler ve bunlardan oluşan cihazların geliştirilmesi konusunda bilimsel ilgi artmaktadır. Nanomalzemeler, özellikle bir boyutlu nano yapıları, yüksek yüzey/hacim oranları nedeniyle çeşitli alanlarda benzersiz özellikler ve faydalar gösterdiği için, bu nano yapıları malzemelerin mekanik özelliklerinin bulk yapılarına göre nasıl farklılaştığının araştırılmasına yönelik çalışmalar gündem oluşturmaktadır.

Özellikle, nanoyaylar veya nanobobinler tek boyutlu nano yapıları olup, özel periyodik ve elastik özelliklerinden dolayı nanoelektromekanik sistemlerdeki umut verici uygulamaları giderek daha fazla ilgi görmektedir. Bu uygulamalar arasında nanoyayların mekanik özelliklerini karakterize etmek büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple, bu tez çalışmasında nanoyay yapıları C ve Si nanomalzemeler tasarlandı ve bunların mekaniksel özelliklerin yanında bazı termal özellikleri de incelendi.

Yapısal parametrelerin mekaniksel özelliklere etkisini inceleyebilmek için onüç farklı hem C hem de Si nanoyay yapıları oluşturuldu. Ayrıca kor@kabuk yapıları SiC nanoyaylar, kor bölgesine Si malzemesinin kabuk bölgesine yerleştirilen C malzemesinin kaplanması ile oluşturularak, bu yapıların mekaniksel özelliklere etkileri de irdelendi. Bu tür malzemeler tek tip malzemedan oluşan nano yapıları göre oldukça farklı özellikler göstermekte olup, malzeme çeşidine göre fiziksel özelliklerde iyileşme göstermektedir. Kor@kabuk nanotellerin büyüklüğü, malzeme çeşidi, kabuk kalınlığı ve geometrik yapısı bu malzemelerin fiziksel özelliklerini değiştirmede önemli faktörlerdir. Bu sebeple, uygun boyutlarda seçilen yay geometrik yapısındaki nanotelin uygun kor çapı veya kabuk kalınlığının seçilmesi ile istenen özelliklere ulaşılması ve nano yapılarının performansının iyileştirilmesi mümkün hale gelir. Kabuk bölgesindeki malzeme çeşidinin etkisini izleyebilmek için de Si@C kor-kabuk nanoyayın yanında C@Si nanoyayları da tasarlandı. Tablo 3.1'de verilen model yapıları, atom sayıları ve kor ve kabuk bölgesindeki atomların yüzdelik oranları Tablo 4.1'de listelenmiştir. Elmas yapısındaki Si kristalinin örgü parametresinin (5,43 Å) C örgü parametresinden çok farklı olması ve nanoyay yapı parametrelerinden sadece nanoyayın yarıçapının örgü parametrelerine (3,57 Å) göre değişkenlik göstermesinden dolayı Si (23880 – 73192) ve C (83960 – 257300) nanoyayların atom sayıları birbirinden oldukça farklılık göstermektedir. NY modelinde (nanotelin yarıçapı hariç) yapısı oluşturulan kor@kabuk nanoyayların atom sayıları ise 37200-74480 aralığında

değişkenlik göstermektedir. Nanoyayların kuvvet sabiti (yay sabiti) yayda biriken potansiyel enerjinin küçük yer değiştirmeye göre davranışından bulundu ve elastik sınırlar içerisinde zor-zorlanma ilişkileri elde edildi. Model sistemlere  $z$  yönünde çekme kuvveti uygulanarak hesaplanan elastik modülüne, yay parametreleri ve kor çapı ya da kabuk kalınlığının etkisi irdelenmiştir. Si nanoyayların (NY modelindeki) erime davranışı toplam enerji, ısı kapasitesi, çift dağılım fonksiyonu gibi termal özelliklerin sıcaklığa bağımlılığına göre incelenmiştir.

## 4.1 Mekaniksel Özellikler

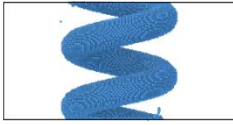
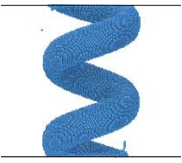
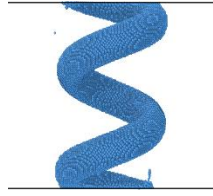
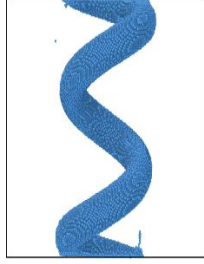

### 4.1.1 Çekme Deneyi Sonuçları

Bu tez çalışmasındaki model yayların üst ve alt kesit kısımların %10'luk kısımları sabit tutuldu ve geriye kalan orta bölgesine  $z$  yönünde çekme deneyleri NPT istatistiği MD simülasyonları ile uygulandı. Her bir nanoyaya 10 K sıcaklığında  $5 \times 10^8$   $\text{fs}^{-1}$  aksenal zorlanma hızı ile şekil değişimi % 200 olana kadar yaylara çekme işlemi uygulandı. NY modelindeki saf C ve Si nanoyaylarına 250 K, 500 K ve 1000 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta bu çekme işlemleri gerçekleştirilerek, sıcaklığın elastisite özelliklere etkisi de incelendi.

Nanoyaylara [001] yönünde aksenal zorlanma uygulandığında, akma dayanımı sırasında malzemelerin yöneliminde değişimler gözlemlenerek, plastik bozuluma uğramışlardır. Şekil 4.1'de NY yapısındaki C nanoyayına uygulanan çekme işlemi esnasında bazı zorlanma durumuna göre malzemenin şekil değişimi görülmektedir. Şekil 4.1a)'da nanoyaya herhangi bir çekme uygulanmamıştır. Daha sonra elastik sınırları içerisinde (b şıkkı) malzemeye çekme uygulanmış olup, atom diziliminde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu değişimler akma dayanımı sonrasında (c şıkkı) başlamaktadır. Sonra, plastik deformasyona uğradığı görülmekte (d şıkkı) ve süneklik özelliği fazlaca olmasından dolayı boyunun iki katı kadar çekilmesine rağmen herhangi bir kopma görülmemektedir ve boyuna uzamaktadır (e şıkkı).

**Tablo 4.1:** Saf Si ve C nanoyay ve C-Si bazlı kor@kabuk nanoyayların atom sayıları ve oranları

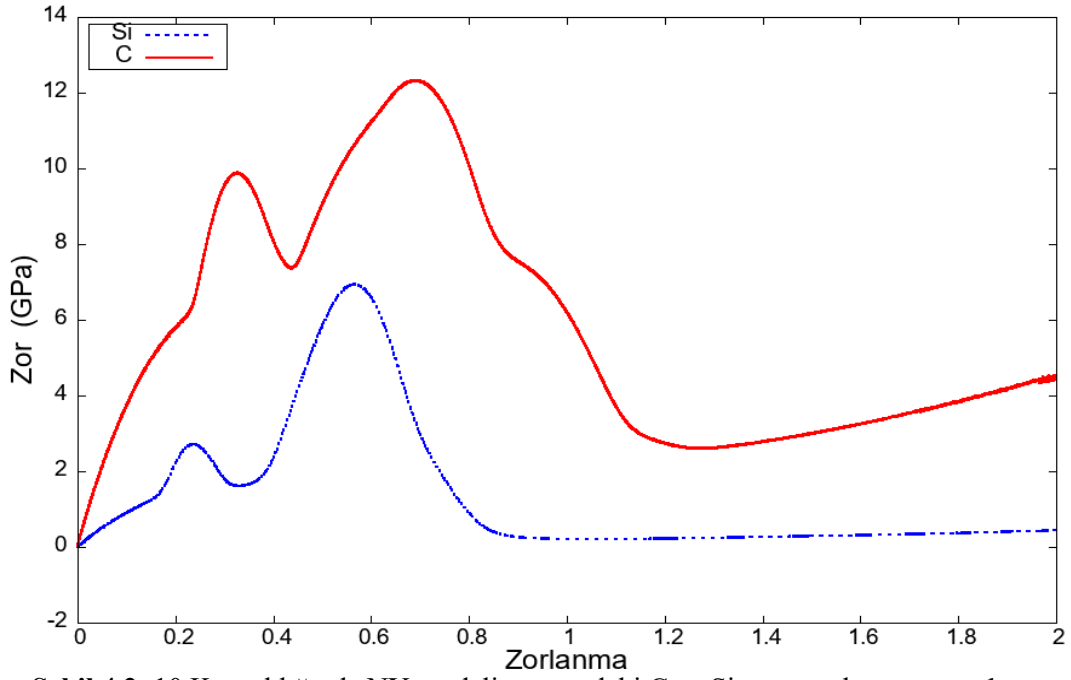
	Model	Atom Sayıları				
		C		Si		
<b>Saf Nanoyaylar</b>	NY	83960		23914		
	NYN1	126914		36029		
	NYN2	169800		48100		
	NYN3	212100		60204		
	NYP1	84300		23880		
	NYP2	84600		24004		
	NYP3	84722		24414		
	NYr1	131250		37378		
	NYr2	189100		53780		
	NYr3	257300		73192		
	NYR1	118800		31870		
	NYR2	139900		39780		
	NYR3	168100		47880		
	<b>Kor@Kabuk Nanoyaylar</b>		Atom Sayıları		Yüzelik Oranları	
		C	Si	%C	%Si	
C1@Si3		2507	34703	6,7	93,3	37200
C2@Si2		13299	23769	35,9	64,1	37068
C3@Si1		32438	11130	74,5	25,5	43568
C4		66924	0	100	0	66924
Si1@C3		1709	72771	2,3	97,7	74480
Si2@C2		8759	61883	12,4	87,6	70642
Si3@C1		21310	33922	38,6	61,4	55200
Si4	0	44094	0	100	44094	

				
a. $\epsilon = 0.0$	b. $\epsilon = 0.1$ elastik bölge sınırı	c. $\epsilon = 0.32$ akma dayanımı	d. $\epsilon = 0.69$ çekme dayanımı	e. $\epsilon = 2.0$

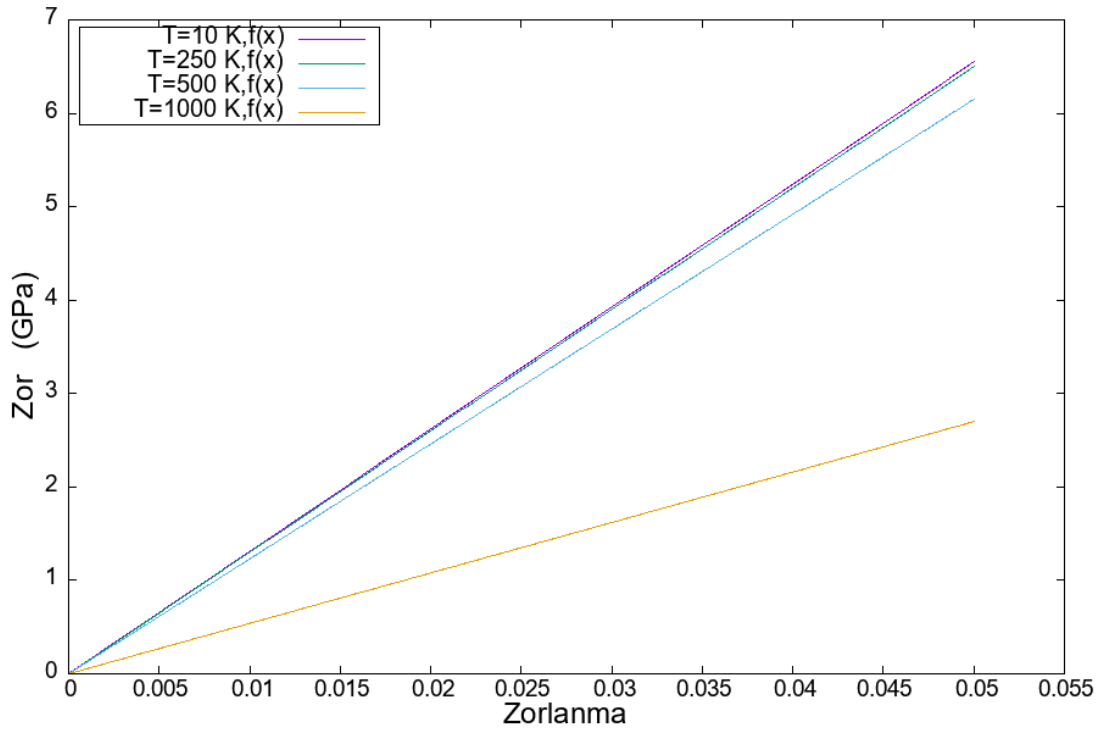
**Şekil 4.1:** C nanoyaya uygulanan çekme işlemi sürecinde aldığı bazı zorlanma durumundaki görüntüleri.

NY modelindeki saf C ve Si nanoyayların 10 K sıcaklığında zorun zorlanmaya karşı davranışı Şekil 4.2’de gözlenmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, yaklaşık olarak  $\epsilon=[0:0,1]$  aralığında zorlanma lineer bir davranış sergilemekte olup, bu bölgede malzemeler elastik deformasyona uğramaktadır. C ve Si nanoyayları sırası ile  $\sigma_{ak} = 9,77$  GPa ve  $\sigma_{ak} = 2,71$  GPa akma dayanımlarından sonra plastik deformasyona geçmeye başlamaktadır. Şekilde iki tepe noktası görülmekte olup, bu bölgelerde artık yay özelliğinin bozulduğu ve ikinci tepeden sonra malzemenin tel boyutuna geçtiğini göstermektedir. İkinci tepe noktasına karşılık gelen zoru çekme dayanımı olarak tanımladığımızda, C ve Si için  $\sigma_{\epsilon}$  çekme dayanımları sırasıyla 12,3 GPa ve 6,3 GPa olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere, C nanoyayının akma ve çekme dayanımları ve bunlara karşılık gelen zorlanma değerleri, Si nanoyayınkine göre daha büyük olması, plastik deformasyona karşı C malzemesinin daha dayanıklı olduğunu ve yay özelliğini daha iyi koruduğunu ifade etmektedir.

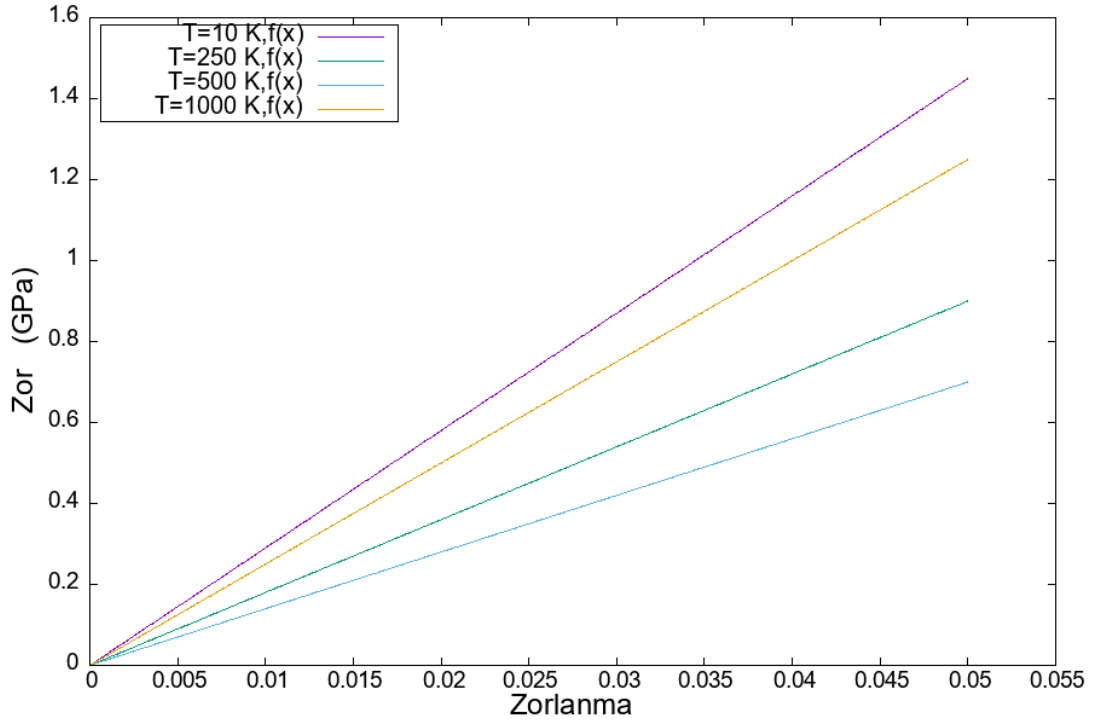
Saf C ve Si nanoyaylara 10 K, 250 K, 500 K ve 1000 K sıcaklıklarında eksenel çekme işlemi uygulandı ve sıcaklığın elastik sınırlar içerisinde zor-zorlanma ilişkisine etkisi sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4’ de verildi. Sıcaklık arttıkça her bir zorlanmaya karşı zorun azaldığı ve C nanoyayın sıcaklığa daha dirençli olduğu açıkça şekillerde görünmektedir.



**Şekil 4.2 :** 10 K sıcaklığında NY modeli yapısındaki C ve Si nanoyayların zor-zorlanma ilişkisi



**Şekil 4.3:** NY modeli yapısındaki C nanoyayın 10 K, 250 K, 500 K ve 1000 K sıcaklıklarında zor-zorlanma ilişkisi.



**Şekil 4.4:** NY modeli yapısındaki Si nanoyayın 10 K, 250 K, 500 K ve 1000 K sıcaklıklarında zor-zorlanma ilişkisi

#### 4.1.2 Yay Sabiti

Saf ve kor@kabuk nanoyayların  $k$  yay sabitini hesaplamak için, yaylarda depolanan potansiyel enerjinin küçük yer değiştirmeye (elastik sınırlar içinde) göre davranışları incelendi. NY model yapısındaki C ve Si nanoyaylar için bu davranış sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6'da sergilendi. Veriler lineer bir fonksiyona uyarlanmış olup, birinci derece katsayısı  $k$  yay sabitini vermektedir. C ve Si malzemeler için yay yapısal parametrelerin  $k$  yay sabitine ilişkisi incelendi. Yapısal parametreler  $r$  tel yarıçapı,  $R$  yay yarıçapı,  $P$  yay aralığı ve  $N$  dönüş sayısından oluşmaktadır. Her bir yapısal parametre için dört farklı değerler alındı ve bu modellere çekme deneyleri uygulandı.

C ve Si nanoyayların  $k$  yay sabitinin  $r$  tel yarıçapı,  $R$  yay yarıçapı,  $P$  yay aralığı (yay dönüşleri arasındaki yükseklik) ve  $N$  dönüş sayısına göre davranışları sırasıyla Şekiller 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da sunulmuştur. Tel yarıçapı ve yay yarıçapı arttıkça yayların  $k$  yay sabitinde artış gözükmektedir. Bu artış C nanoyayında daha hızlı olmaktadır. Bu da herhangi bir deformasyona karşı Si nanoyayına göre daha dirençli olduğunu ifade etmektedir. Diğer bir yandan ise yay aralığı ve dönme sayısındaki

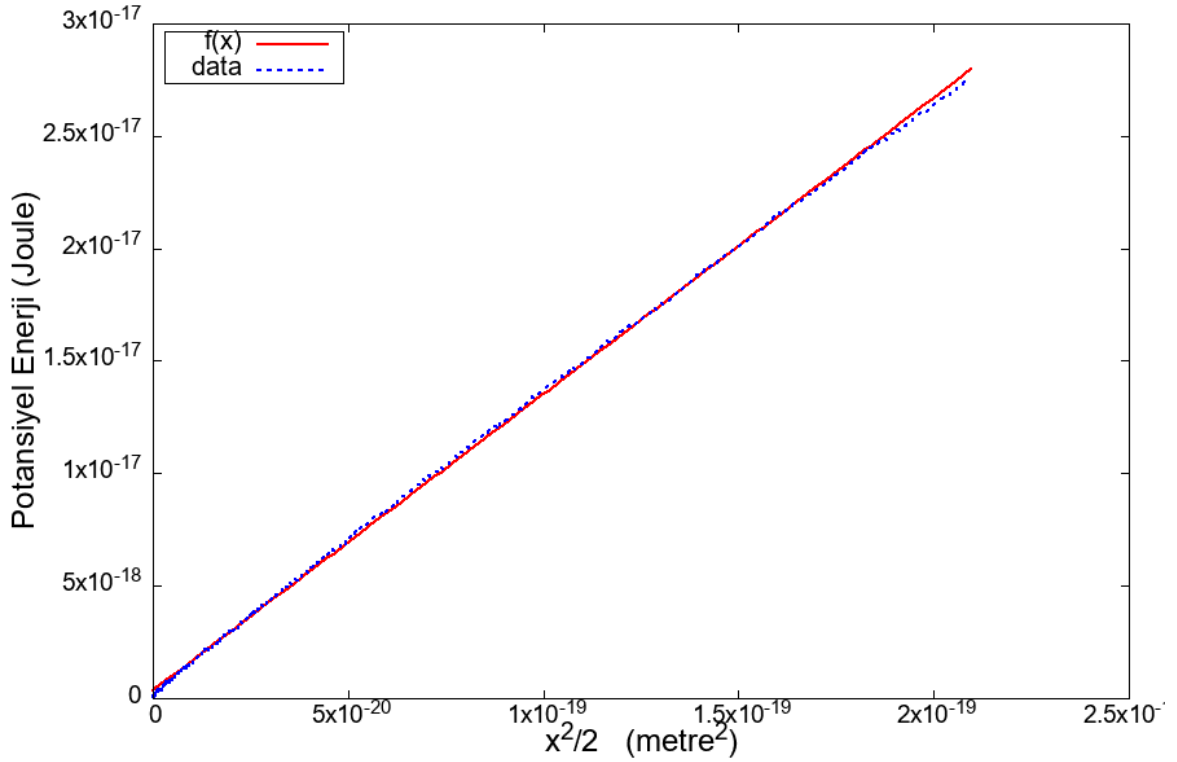


artış  $k$  yay sabitinde azalmasına neden olmaktadır. Yine C malzemesindeki düşüş Si malzemesine göre daha hızlı olmaktadır.

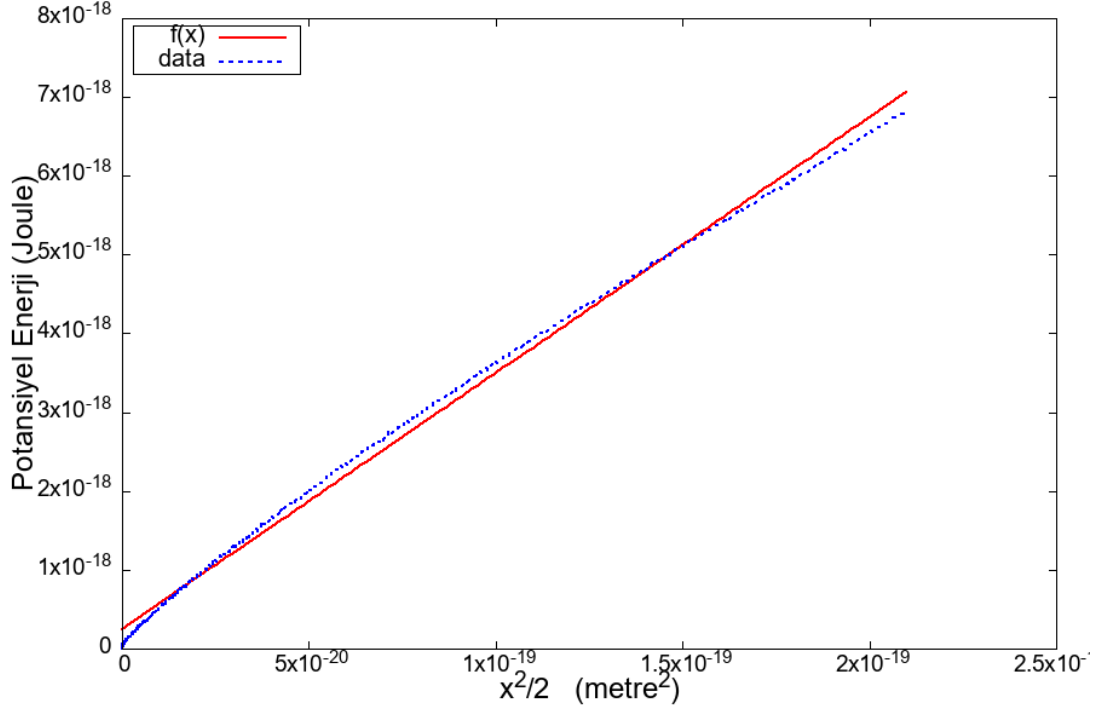
Nanoboyuttaki malzemeler makro boyuttaki özelliklerinden farklılıklar gösterebilmektedir. Makro boyutta nanoyayların geometrik parametrelere aşağıdaki bağıntı ile ilişkilendirilir (Shigley 1996);

$$k = \frac{Gr^4}{16R^3N} \quad . \quad (4.1)$$

Burada,  $G$  kesme modülüdür. Sürekli ortamdaki çubukların sertlik özelliğinin geometrik parametrelere bağımlılıklarını analiz edebilmek için, Fonseca ve arkadaşları (2004) sürekli ortam Kirchhoff modelini geliştirmişler ve aşağıdaki eşitlik ile yay sabitinin yapısal parametrelere bağımlılığını açıklamışlardır;



**Şekil 4.5:** NY modeli yapısındaki C nanoyayın 10 K sıcaklığında potansiyel enerjinin yer değiştirmeye göre davranışı.



**Şekil 4.6 :** NY modeli yapısındaki Si nanoyayın 10 K sıcaklığında potansiyel enerjinin yer değiştirmeye göre davranışı.

$$k = \frac{Er^4 \cos \alpha}{8NR^3} \quad (4.2)$$

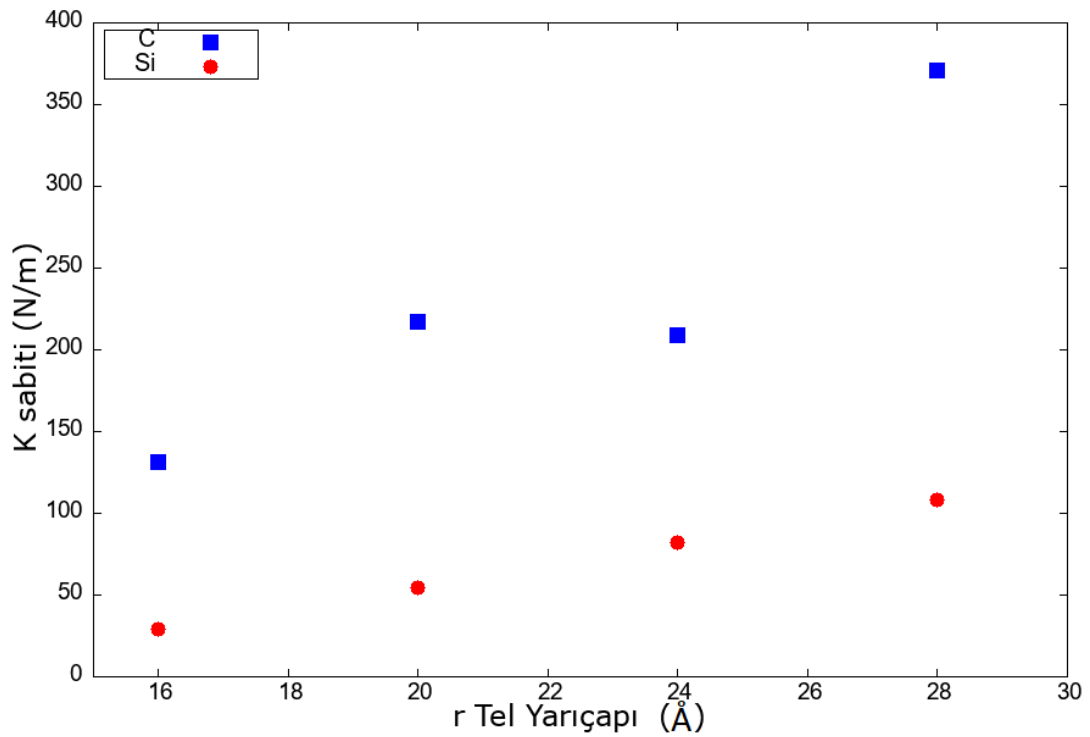
Burada,  $\alpha$  aşağıdaki gibidir;

$$\alpha = \frac{P}{2\pi R} \quad (4.3)$$

(4.2) denklemindeki  $E$ , nanoyayın elastik modülüdür. Cu nanoyaylarına bu Kirchoff modeli uyarlanmış ve  $k$  yay sabitinin yapısal parametrelere bağımlılığı Chang ve Yeh (2008) tarafından gerçekleştirilen moleküler istatistik simülasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında yapılan simülasyon çalışması sonuçlarına göre, tel yarıçapının artması ile yay sabitinin artması, dönüş sayısının ve yay aralığının artması ile yay sabitinin azalması Kirchoff çubuk modelini desteklemektedir. Fakat, bu modele göre, yay sabiti yay yarıçapına  $R^{-3}$  ile bağımlıdır ki, Şekil 4.8'den de görüleceği üzere,  $k$  sabiti  $R$  yay yarıçapı ile doğrusal bağıntı göstermektedir. Bu sonuç Chang ve Yeh tarafından (2008) Cu nanoyaylar için gerçekleştirilen moleküler istatistik simülasyon sonuçları ile uyuşmamakta ve Kirchoff çubuk modelini

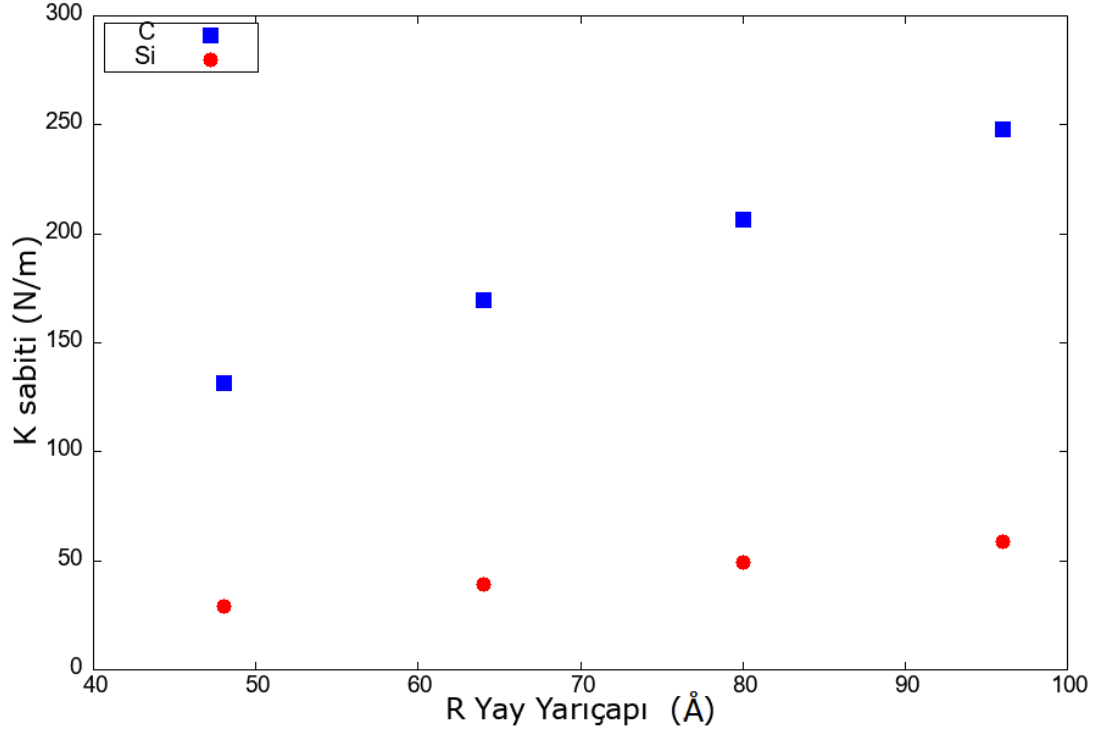
desteklememektedir. Ayrıca, bu çalışmadan elde edilen yay sabitinin yay yarıçapına doğrusal bağımlılığı (4.1) Denkleminde verilen bulk sonuçları ile de uyuşmamakta olup, bulk özelliklerle farklılık göstermektedir.

C ve Si nanoyaylarının yay sabitinin sıcaklığa bağımlılığı Şekil 4.11’ de sunulmuştur. Karbon nanoyayı düşük sıcaklıkta çok fazla etkilenmez iken, 1000 K civarında nerdeyse yay sabiti üç katı düşüş yaşamıştır. Si nanoyayını incelediğimizde, düşük sıcaklıklarda yay sabiti oldukça etkilenmiş olup, 500 K ve 1000 K civarlarında hemen hemen aynı değeri almıştır. Ayrıca, C ve Si nanoyayların yay sabitinin yapısal parametrelere ve sıcaklığa bağımlılığı Tablo 4.2’de de listelenmiştir.

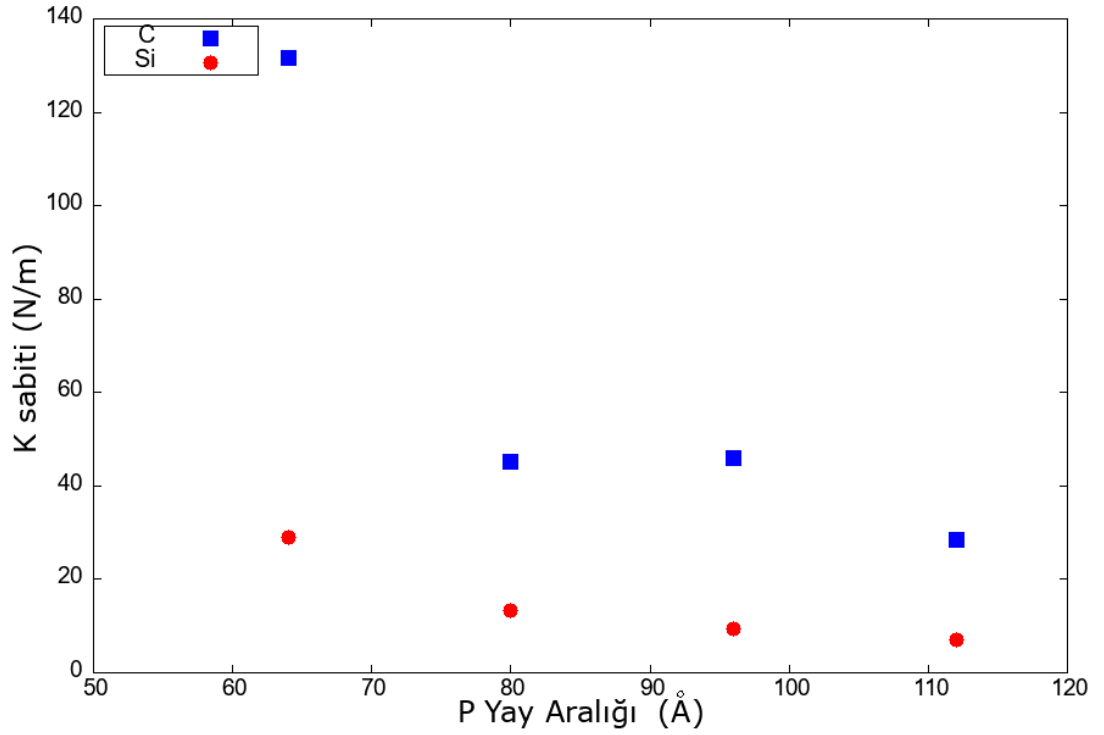


**Şekil 4.7:** 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların k (N/m) yay sabitinin r (Å) tel yarıçapına göre davranışı.

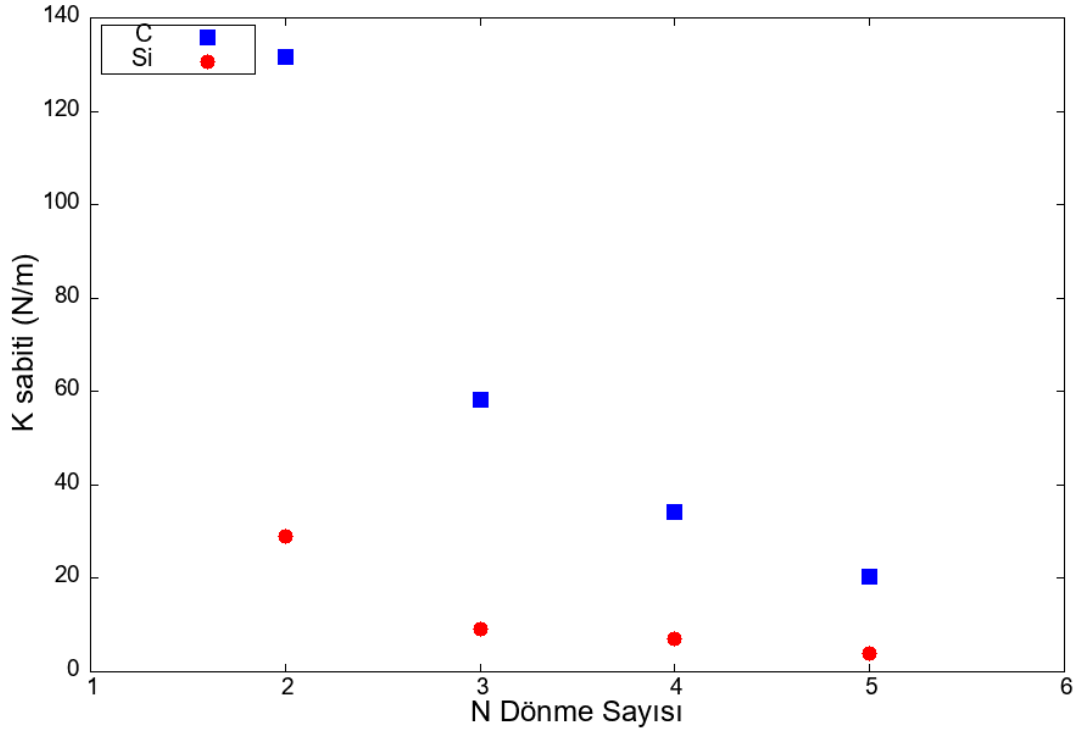
Tek tip atomlu yayların yanında, C-Si bazlı kor@kabuk nanoyaylarının da çekme MD simülasyonları gerçekleştirildi. Örnek olarak, Si<sub>2</sub>@C<sub>2</sub> nanoyayını ele aldığımızda. Burada iki Si örgü sabiti uzunluğunda kor bölgesinde Si, iki C örgü uzunluğunda da kabuk bölgesine C yerleştirilmiştir. Malzemelerin kesiştiği bölgenin uzunluğu, C ve Si malzemelerinin örgü sabitinin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Yay sabiti kabuk kalınlığına ve malzeme çeşidine göre değişim göstermektedir. Elde



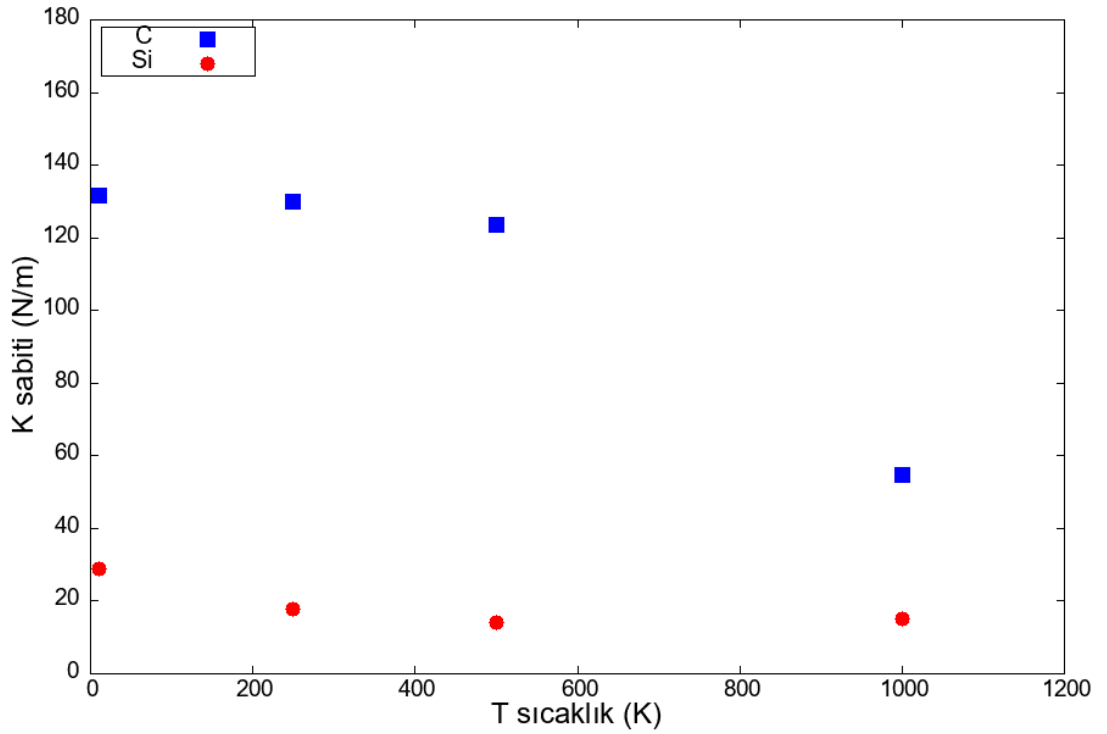
**Şekil 4.8:** 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların  $k$  (N/m) yay sabitinin  $R$  (Å) yay yarıçapına göre davranışı



**Şekil 4.9:** 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların  $k$  (N/m) yay sabitinin  $P$  (Å) yay aralığına göre davranışı.



**Şekil 4.10:** 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların  $k$  (N/m) yay sabitinin  $N$  dönme sayısına göre davranışı.



**Şekil 4.11:** NY modelindeki C ve Si nanoyayların  $k$  (N/m) yay sabitinin  $T$  (K) sıcaklığına göre değişimi.

edilen sonuçlar Tablo 4.3’de listelendi. Dört katman Si ve C nanoyayların yay sabitleri sırasıyla, 45,96 N/m ve 74,29 N/m olarak hesaplanmıştır. Kor bölgesindeki C, Si kabuklarıyla kaplandığında ve bu Si kabuk katman sayısı arttıkça bu değerler düşmekte ve 36,40 N/m değerine ulaşmaktadır. Sonuç olarak, C@Si nanoyayları saf C ve saf Si nanoyayına göre yumuşama göstermektedir. Diğer bir yanda, kor bölgesindeki Si malzemesi, C ile kaplanınca ve C kabuk katman sayısı arttıkça yay sabiti 117,20 N/m olmakta, nerdeyse saf nanoyayların iki katı kadar değer almaktadır. Sonuç olarak Si@C nanoyayları, saf C ve saf Si nanoyayına göre oldukça sert bir yay sabitine sahip olup, herhangi bir deformasyona yüksek direnç göstermektedir.

C@Si nanoyayların yay sabitinin kabuk kalınlığına göre davranışı Şekil 4.12’de, Si@C nanoyaylarınıninki de Şekil 4.13’de sergilenmektedir. Görüldüğü üzere, Saf C ve Si nanoyayların yay sabiti, C@Si bazlı kor@kabuk nanoyaylara göre yüksek iken, dış katman Si ile kaplanınca bu yaylar daha yumuşamakta olup, esnekliği daha fazlaca olmaktadır. Kabuk kalınlığı iki katman Si’den oluşunca yay sabiti minimum değerini almaktadır. Diğer bir yanda, Şekil 4.13’ü incelediğimizde, Si malzemesini C ile kaplayınca kor@kabuk nanoyayların yay sabiti saf nanoyaylara göre artmakta, hatta kor bölgedeki Si üç katman C ile kaplandığında bu özellik maksimum olmaktadır ve yayın esnekliği azalmaktadır. Kısaca, C@Si kor@kabuk nanoyaylarına göre ters bir davranış göstermektedir.

### 4.1.3 Elastik Modülü

Nanoyaylara elastik deformasyon bölgesi sınırlarında uygulanan aksenal çekme işleminin sonucunda zor zorlanmaya lineer bağlıdır. Örnek olarak, Si<sub>4</sub>, C<sub>4</sub> ve Si<sub>1</sub>@C<sub>3</sub> ve C<sub>1</sub>@Si<sub>3</sub> nanoyayların elastik sınırları içerisinde zor zorlanma ilişkisi Şekil 4.14’de sergilenmektedir. Bu zor-zorlanma bağıntısının eğimi elastik modülünün değerini vermektedir. Saf C ve Si nanoyayların elastik modülleri 10 K, 250 K, 500 K ve 1000 K sıcaklıklarında, Si@C ve C@Si kor-kabuk nanoyaylarının de 10 K sıcaklığında hesaplandı. Ayrıca C ve Si nanoyayların yapısal parametrelerin elastik modülüne etkisi de incelendi. Sonuçlar sırasıyla Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’de listelendi. C’un elastik modülü Si nanoyayına göre yüksek olup,

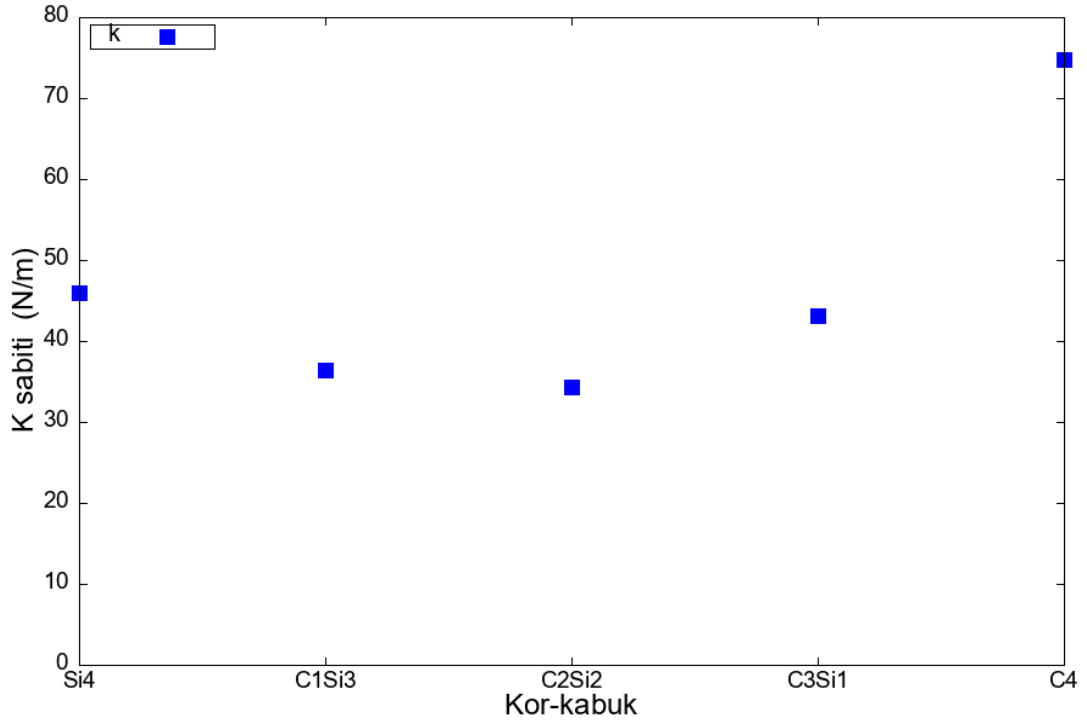
**Tablo 4.2:** Farklı model yapılarındaki C ve Si nanoyayların 10 K sıcaklığındaki yay sabiti  $k$  ( $N/m^2$ ) ve Elastik Modülü  $E$  (GPa).

Model	C		Si	
	$k$ (N/m)	$E$ (GPa)	$k$ (N/m)	$E$ (GPa)
NY	131,00	44,70	29,00	11,10
	130,00 <sup>a</sup>	44,43 <sup>a</sup>	18,00 <sup>a</sup>	6,15 <sup>a</sup>
	123,00 <sup>b</sup>	42,04 <sup>b</sup>	14,00 <sup>b</sup>	1,70 <sup>b</sup>
	54,00 <sup>c</sup>	18,65 <sup>c</sup>	15,00 <sup>c</sup>	9,50 <sup>c</sup>
NYN1	58,00	29,65	9,00	5,20
NYN2	34,00	23,14	7,00	5,69
NYN3	20,00	16,95	4,00	5,15
NYP1	45,00	23,99	13,00	7,80
NYP2	46,00	35,27	9,00	7,70
NYP3	28,00	29,20	5,00	7,44
NYr1	217,00	47,40	54,00	11,80
NYr2	209,00	31,70	82,00	12,49
NYr3	371,00	41,40	108,0	12,80
NYR1	169,00	43,32	39,00	10,79
NYR2	206,00	42,20	49,00	10,98
NYR3	248,00	42,38	59,00	10,97

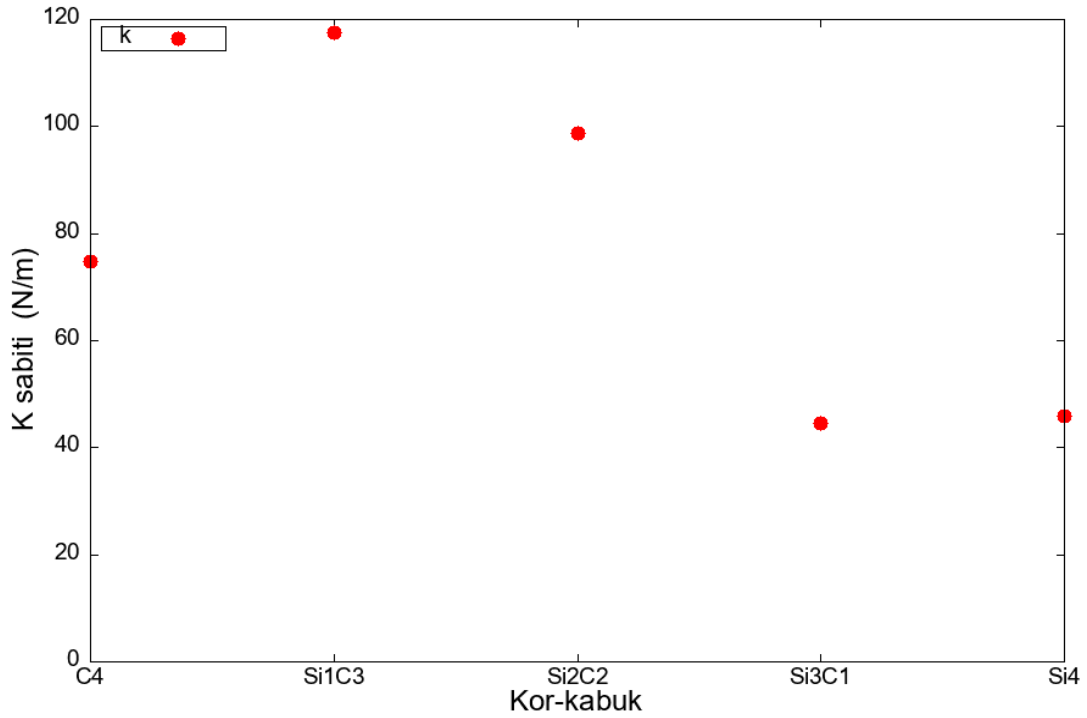
<sup>a</sup>250 K, <sup>b</sup> 500K, <sup>c</sup> 1000K sıcaklığında alınmıştır.

**Tablo 4.3:** Si-C bazlı kor@kabuk yapıları nanoyayların 10 K sıcaklığındaki yay sabiti  $k$  ( $N/m^2$ ) ve Elastik Modülü  $E$  (GPa).

Model	C@Si		Model	Si@C	
	$k$ (N/m)	$E$ (GPa)		$k$ (N/m)	$E$ (GPa)
Si4	45,96	8,50	C4	74,29	12,33
C1@Si3	36,40	8,12	Si1@C3	117,20	41,55
C2@Si2	34,40	9,37	Si2@C2	98,87	26,48
C3@Si1	43,10	15,18	Si3@C1	44,64	7,80
C4	74,29	12,33	Si4	45,96	8,50

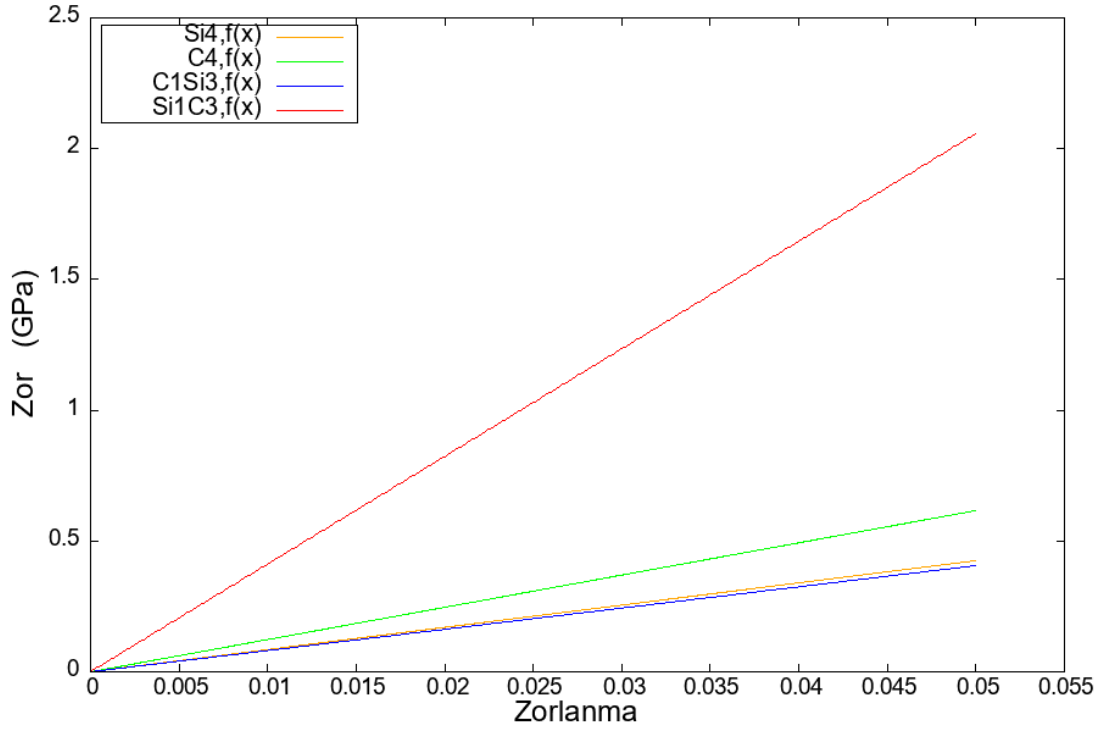


**Şekil 4.12:** NY model yapısındaki C@Si bazlı kor@kabuk nanoyayların  $k$  (N/m) yay sabitinin kabuk kalınlığına göre davranışı.



**Şekil 4.13:** NY model yapısındaki Si@C bazlı kor@kabuk nanoyayların  $k$  (N/m) yay sabitinin kabuk kalınlığına göre davranışı.





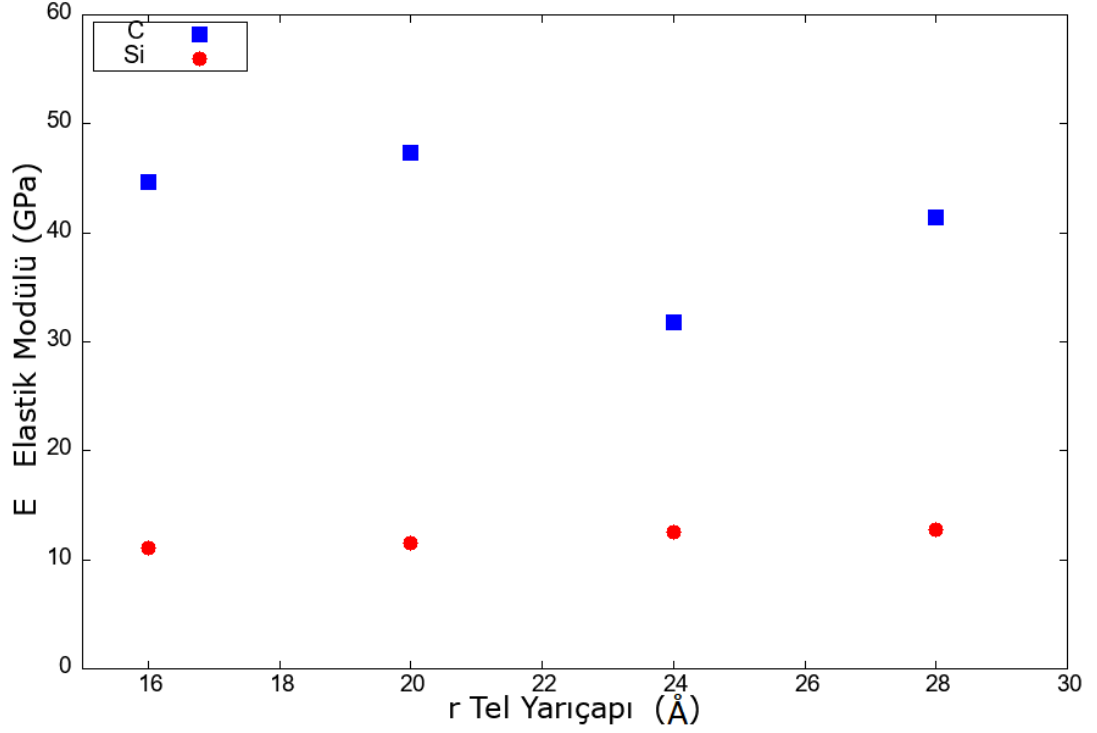
**Şekil 4.14:** NY modeli yapısındaki Saf C ve Si nanoyaylar ile Si1@C3 ve C1@Si3 kor-kabuk nanoyayların 10 K sıcaklığında zor-zorlanma ilişkisi.

sıcaklıkla bu değer düşmekte ve nanoyayların aksel çekmeye karşı direnci beklendiği üzere azalmaktadır.

Saf nanoyayların  $E$  elastik modülünün  $r$  tel yarıçapı,  $R$  yay yarıçapı,  $P$  yay aralığı ve  $N$  dönüş sayısına göre davranışları sırasıyla Şekiller 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18’da sunuldu. Tel ve yay yarıçapları, ve  $P$  yay aralığının değişmesi saf nanoyayların elastik modülünde özellikle C nanoyayında dalgalanmalar oluşmakta ve pek değişkenlik göstermemektedir. Dönme sayısındaki artış esnekliği artırdığı için, elastik modülünün azalmasına neden olmaktadır. Bu değişim karbon nanoyayında daha belirgindir.

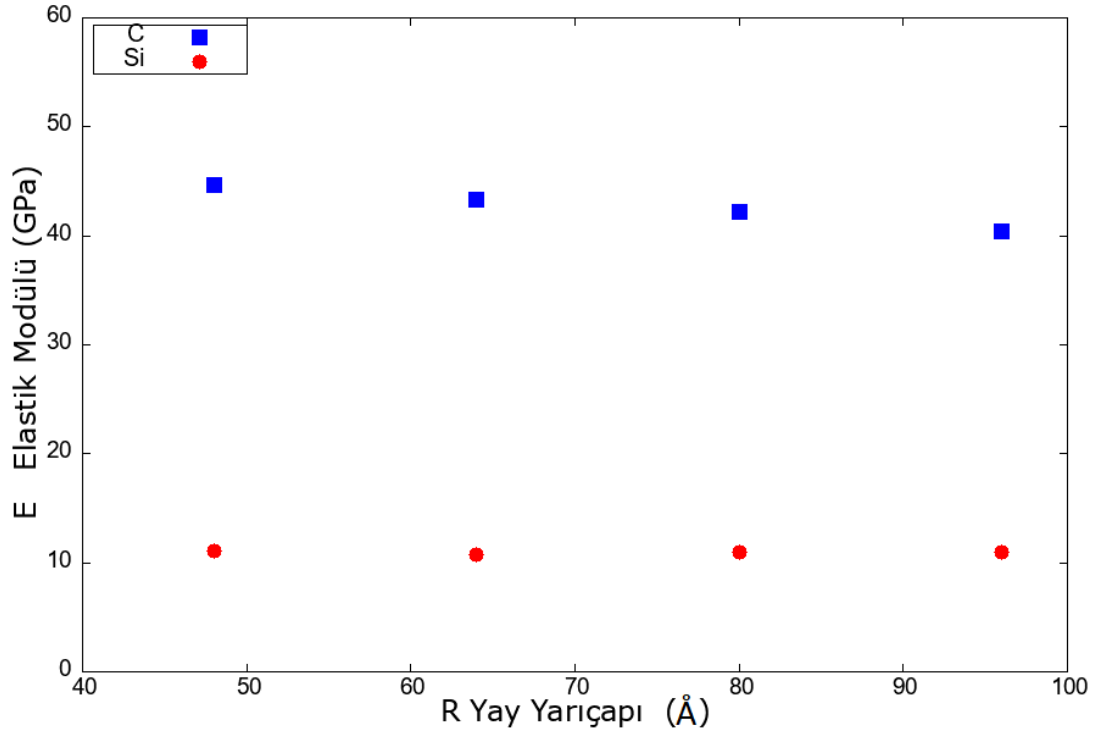
Şekil 4.19 saf nanoyayların elastik modülünün sıcaklığa göre değişimini vermektedir. Düşük sıcaklıkta C nanoyayı yay sabitinde olduğu gibi elastik modülünde de pek etkilenmemekte olup, düşük oranda azalma göstermektedir. Fakat 1000 K civarında sistemin gösterdiği direnç nerdeyse iki kat daha azalmıştır. Si nanoyayında 500K’e kadar bir anormal derecede düşüş yaşamakta, fakat son sıcaklıktaki artış Si nanoyayındaki salınım hareketi sağlıklı bir veri almamıza engel olmaktadır. Si nanoyayın toplam atom sayısı C nanoyayın atom sayısına göre nerdeyse dört katı daha az olduğu için, bu sıcaklıkta Si atomları daha fazla titreşmektedir. Ayrıca LAMMPS

hazır paket programında uygulanan çekme deneylerinin yüksek sıcaklıkta bazı hatalara sebep verdiği rapor edilmiştir. (Github, LAMMPS<sup>b</sup>)

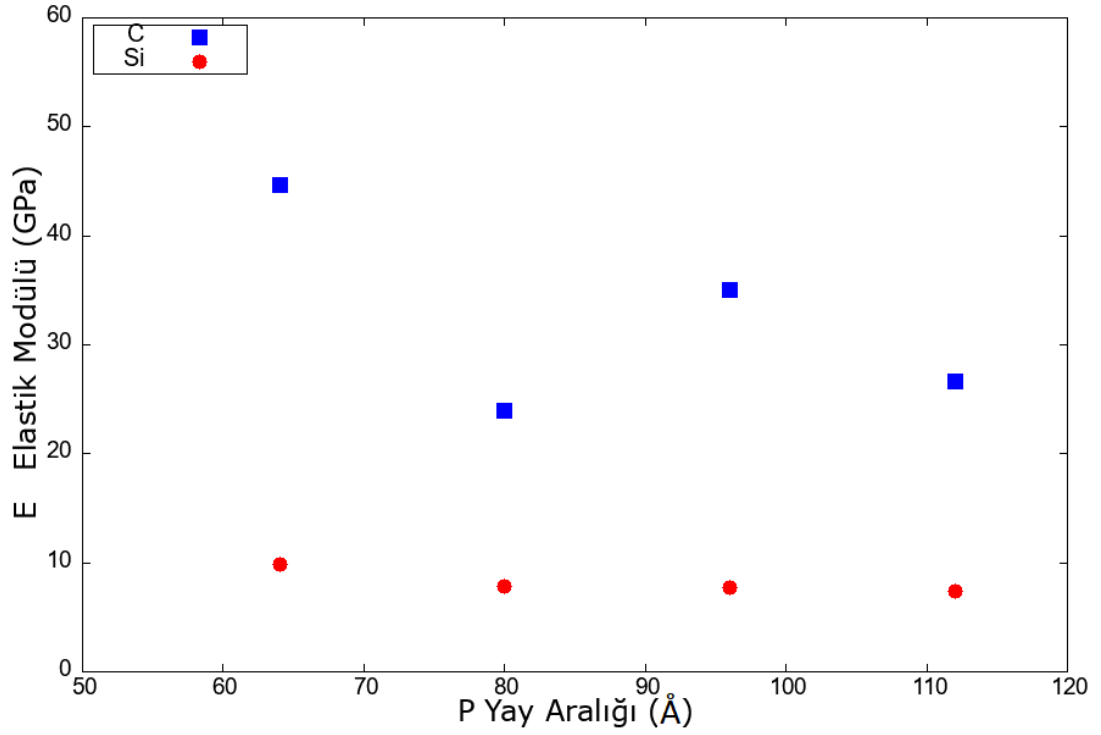


**Şekil 4.15:** 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların  $E$  (GPa) elastik modülünün  $r$  (Å) tel yarıçapına göre davranışı.

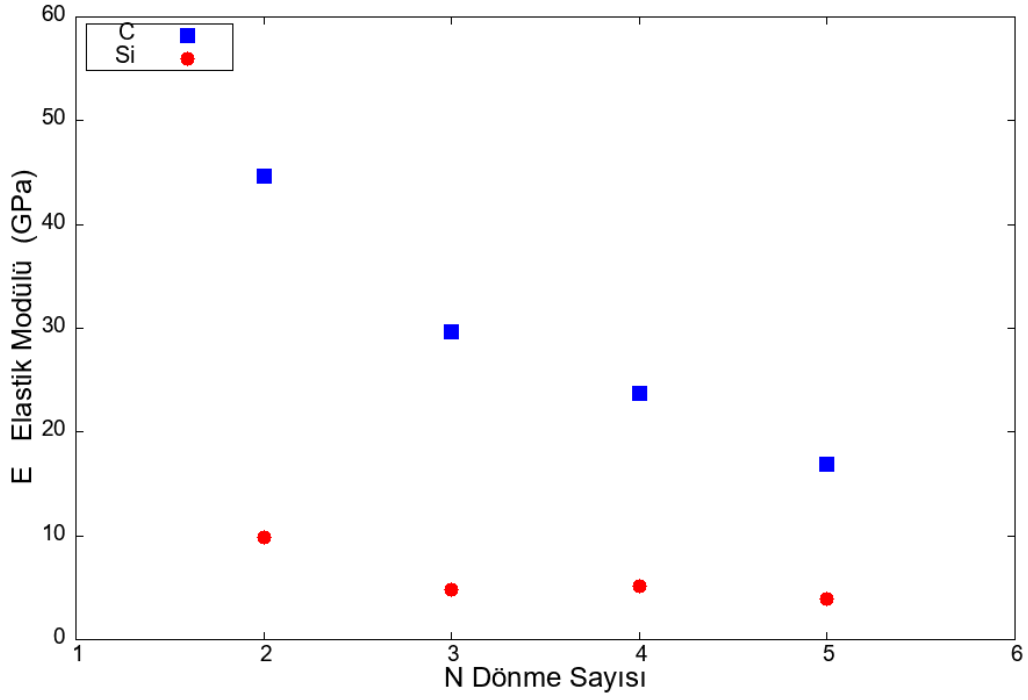
SiC bazlı kor@kabuk nanoyaylarının elastik modülleri de hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.3'de verildi. Yay sabitinde olduğu gibi, elastik modülü de kabuk kalınlığına veya kor çapına ve kabuktaki malzeme çeşidine bağlıdır. Dört katman Si ve C nanoyayların elastik modülleri sırasıyla, 8,50 GPa ve 12,33 GPa olarak bulunmuştur. C malzemesi Si malzemesi ile kaplandığında ve kor bölgesinin katman sayısı (C atom sayısı) arttıkça sistemin deformasyona gösterdiği direnç artmaktadır, hatta ince bir Si katmanı ile kaplandığında saf C malzemesine göre daha fazla bir direnç göstermektedir. Öte yanda, kordaki Si, C ile sarıldığında ve C katman sayısı arttığında elastik modülü büyük oranda artmakta ve nerdeyse saf C nanoyayınkine göre dört katı kadar artış sergilemektedir. Diğer bir deyişle, Si malzemesinin C tarafından sarılmasıyla oluşan Si@C kor-kabuk nanoyayları deformasyona karşı gösterdiği direnci oldukça iyileştirmektedir.



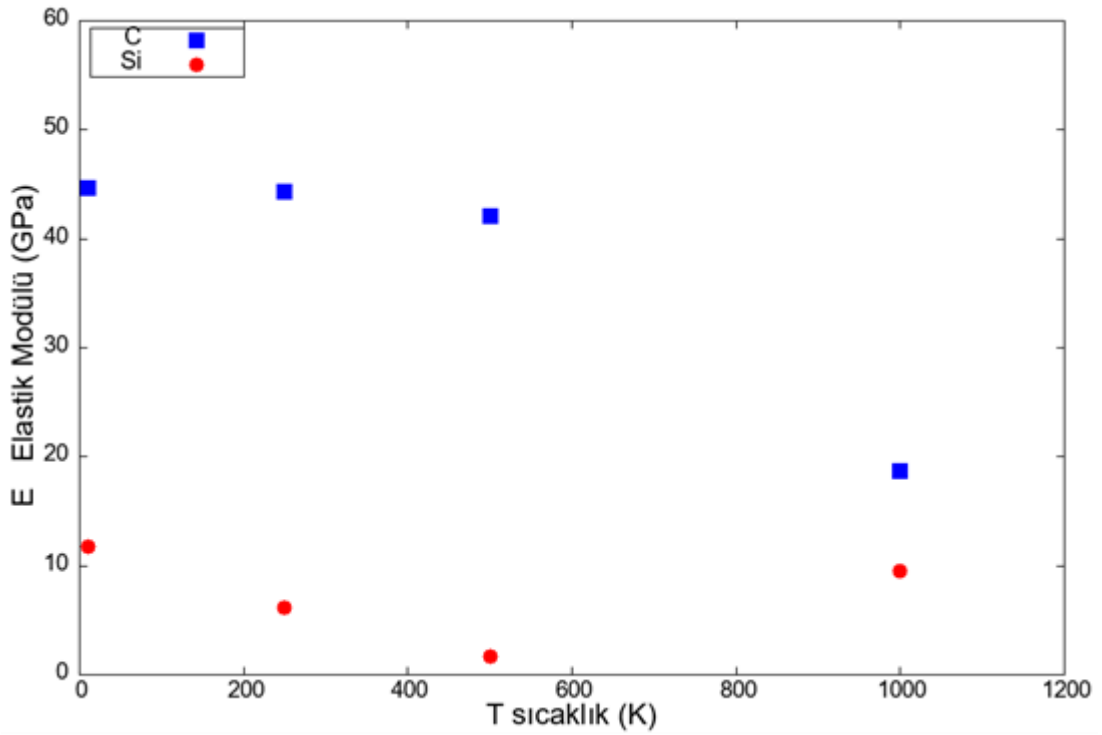
**Şekil 4.16:** 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların  $k$  (N/m) yay sabitinin  $R$  (Å) yay yarıçapına göre davranışı.



**Şekil 4.17:** 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların  $k$  (N/m) yay sabitinin  $P$  (Å) yay aralığına göre davranışı.

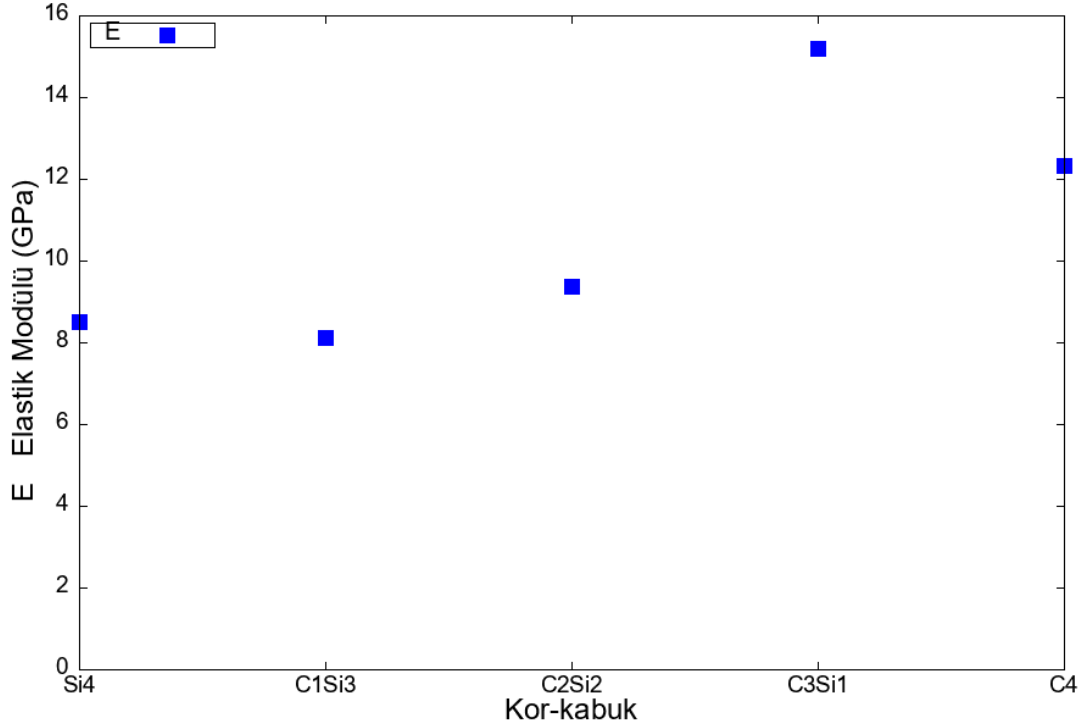


**Şekil 4.18:** 10 K sıcaklığında C ve Si nanoyayların  $k$  (N/m) yay sabitinin  $N$  dönme sayısına göre davranışı.



**Şekil 4.19:** NY modelindeki C ve Si nanoyayların  $E$  (GPa) elastik modülünün  $T$  (K) sıcaklığına göre değişim.

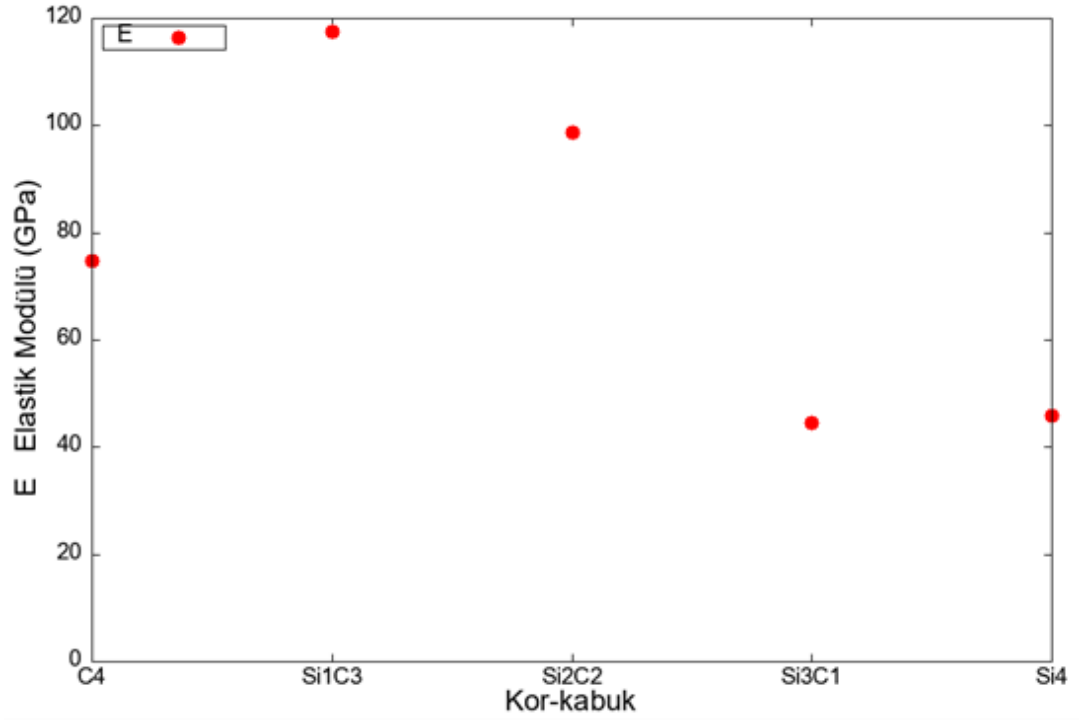
Şekil 4.20 ve Şekil 4.21, sırasıyla, C@Si ve Si@C nanoyayların elastik modülünün kabuk kalınlığına göre değişimlerini göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere, nanoyay Si ile kaplanınca ve katman sayısı arttıkça elastik modülü azalmakta, C ile kaplanınca ve katman sayısı arttıkça da elastik modülü artmakta, hatta saf C nanoyayından de daha iyi sonuç vermektedir.



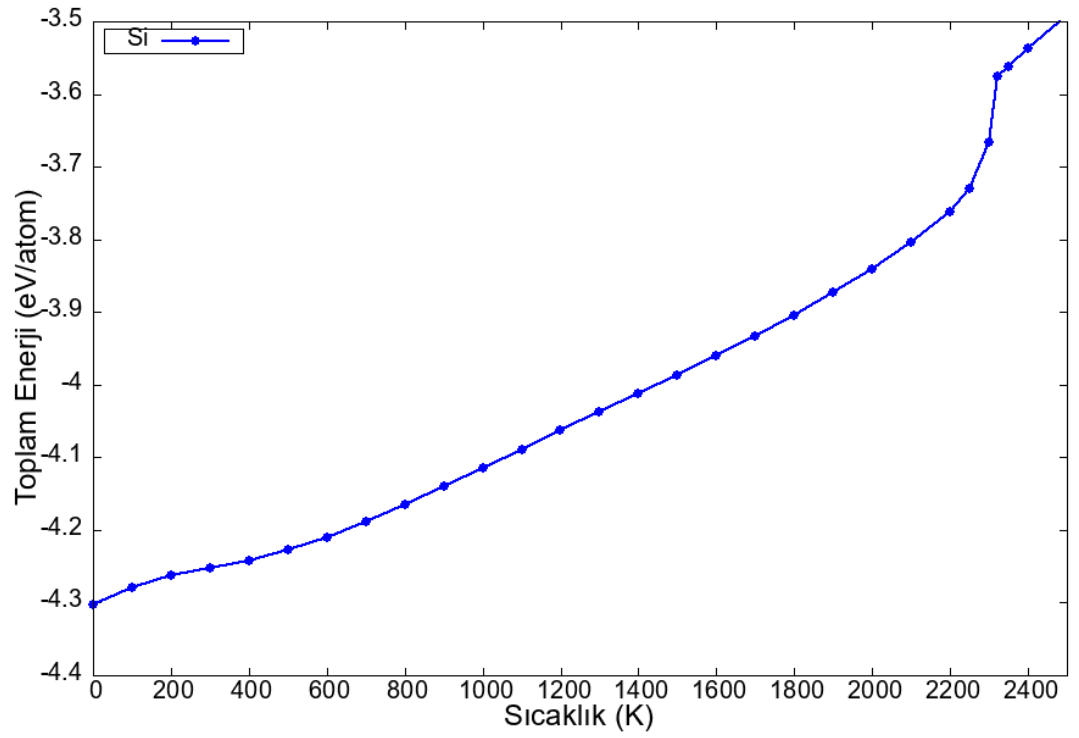
**Şekil 4.20:** NY model yapısındaki C@Si bazlı kor@kabuk nanoyayların  $E$  (GPa) elastik modülünün kabuk kalınlığına göre davranışı.

## 4.2 Termal Özellikler

Saf nanoyayının termal davranışları, toplam enerji, ısı kapasitesi ve çift dağılım fonksiyonu fiziksel özellikler irdelenerek incelendi. Yayların erime sıcaklıkları bu özelliklerin sıcaklığa bağımlılıklarından elde edildi. Toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.22’ de verildi. Şekilde görüldüğü üzere, malzemenin katı olduğu durumda doğrusal bir bağıntı bulunmaktadır. Daha sonra ani bir yükselişle bu doğrusallığa devam edip, sıvı fazına geçmiştir. Sistemin toplam enerjisindeki bu ani artış sistemin eridiğini göstermektedir ve bu andaki sıcaklık erime sıcaklığını belirlemektedir. Bu sıcaklık Si nanoyay için 1350 K olarak hesaplanmış olup beklendiği üzere bulk deneysel değerlerinden (Si için 1683 K) küçüktür.

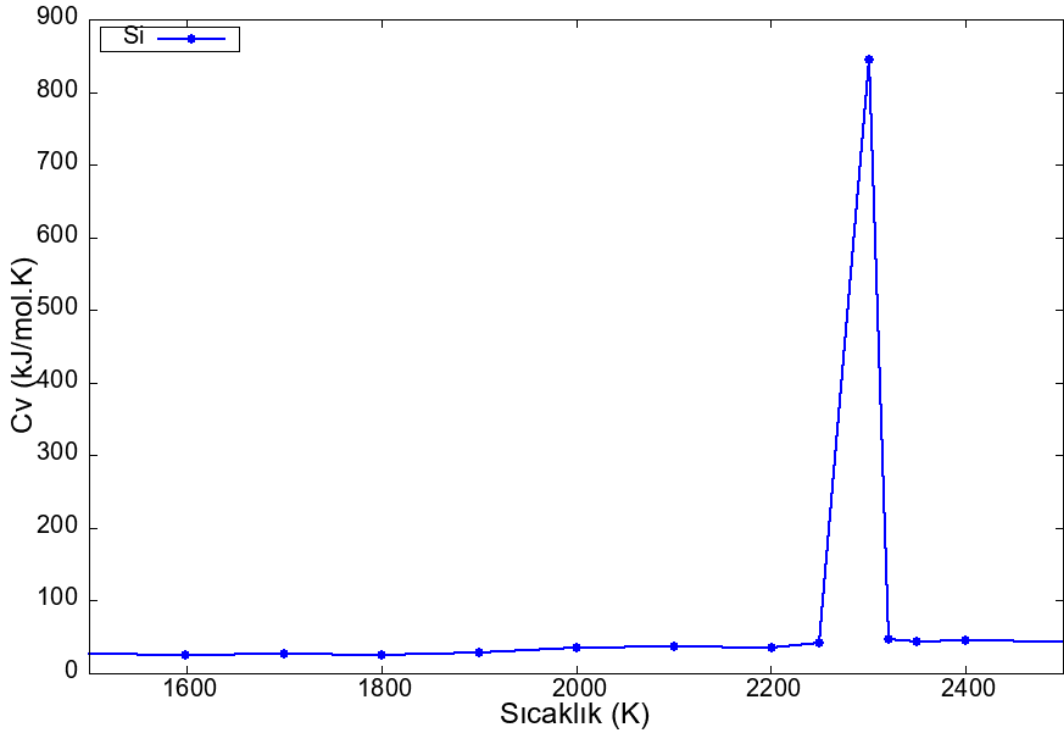


Şekil 4.21: NY model yapısındaki Si@C bazlı kor@kabuk nanoyayların  $E$  (GPa) elastik modülünün kabuk kalınlığına göre davranışı.



Şekil 4.22: NY modelindeki saf Si nanoyayının toplam enerjisinin sıcaklığa bağımlılığı.

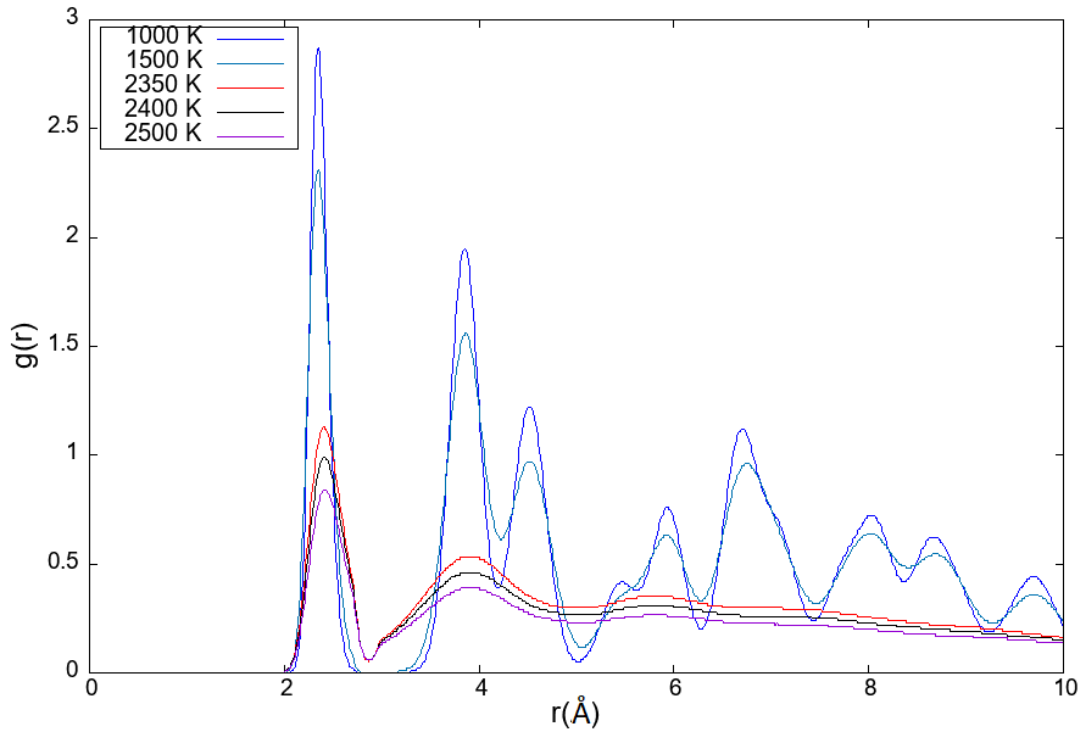
Nanoyayların erime sıcaklığı ısı kapasitesi-sıcaklık ilişkisinden de test edildi. Isı kapasitesi Denklem (3.20)' da verilen potansiyel enerjinin ortalaması hesaplanarak elde edildi. Burada kinetik enerjiden gelen katkı sabit olup ( $\frac{3}{2} k_B$ ), potansiyel enerjideki değişim ısı kapasiteninin sıcaklığa bağımlılığını belirlemektedir. Si ve C nanoyayların sıcaklığa bağlı molar ısı kapasitesi Şekil 4.23' de sunuldu. Şekilden görüldüğü üzere, erime sıcaklığına kadar yaklaşık olarak aynı değerde kalıp, erime sıcaklığında birden artış göstermektedir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda hafif bir artış göstererek aynı miktarlarda seyretmektedir. Isı kapasitesi-sıcaklık bağıntısından elde edilen erime sıcaklığı toplam enerji-sıcaklık ilişkisinden elde edilen değeri teyitlemektedir.



**Şekil 4.23:** NY modelindeki Saf Si nanoyayının molar ısı kapasitesinin sıcaklığa bağımlılığı.

Python komutlarında yazdığımız analiz programı MD simülasyon sonucunda elde edilen atom konumlarını kullanmakta ve model sistemlerin çift dağılım fonksiyonunu vermektedir. Farklı sıcaklıklarda atomların birbirine göre koordinasyon davranışını gözlemlemek için, saf nanoyayların çift dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.24'de verildi. Şekillerdeki pikler, merkezdeki atomun komşuluklar koordinasyonunu vermekte olup, bu piklerin altında kalan alan yakın komşu atom sayısını belirlemektedir. Şekilde düşük sıcaklıkta (1000K) çift dağılım

fonksiyonunda gözlemlenen yüksek pikler malzemenin katı fazda olduğunu ifade ederken, sıcaklık arttıkça (1500 K) bu piklerin yükseklikleri yumuşamakta ve gittikçe genişlemektedir. Belirli bir sıcaklıktan sonra (2350 K) bu piklerin keskinliği oldukça zayıflamakta ve hatta bazı piklerin yok olduğu gözükmemektedir. İlk pikten sonra belirli bir  $g(r)$  değeri etrafında salınım göstermektedir. Bu durumda sistem sıvı dinamiğini yaşamaktadır. Şekilleri incelediğimizde Si 1350 K sıcaklığında eridiği gözlemlenmektedir.



**Şekil 4.24:** NY modelindeki Si nanoyaylarının  $g(r)$  çift dağılım fonksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı.



## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, elmas kristal yapısında saf C ve Si, ve bunların kor@kabuk yapısında nanoyay modelleri tasarlandı. Nanoyaylar farklı yapısal parametrelerde ( $r$  tel yarıçapı,  $R$  yay yarıçapı,  $P$  yay aralığı ve  $N$  dönüş sayısı) oluşturulup, bunların bazı mekaniksel özelliklere etkisi MD simülasyon yöntemi ile araştırıldı. Ayrıca kor@kabuk nanoyayların kabuk kalınlığı ve kabuktaki malzeme çeşidi değiştirildiğinde  $k$  yay sabiti ve  $E$  elastik modülü gibi mekaniksel davranışların değişimi incelendi. Son olarak, saf Si nanoyayın toplam enerji, ısı kapasitesi ve çift dağılım fonksiyonu gibi fiziksel özelliklerin sıcaklığa bağımlılığı hesaplandı ve erime sıcaklıkları belirlendi. Bu çalışmada gerçekleştirilen MD simülasyon hesaplarından çıkarılan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır;

- Yapılan zor-zorlanma simülasyon sonuçlarından görülmüştür ki, elastik sınırları içinde Hooke yasası nano ölçekte de geçerlidir.
- Tel ve yay yarıçaplarının artmasıyla  $k$  yay sabiti değeri artarken, yay aralığı ve dönme sayısındaki değişim  $k$  yay sabitinin azalmasına sebep vermektedir.  $k$  sabitinin  $R$  yay yarıçapı ile doğrusal bağıntı içinde olması,  $k$  sabiti ile yay geometrisi arasında ilişki kuran Kirchhoff çubuk modelini ve bulk yapılarındaki davranışı desteklememektedir. Bu durumda, nano ölçekteki nanoyayların makro ölçüğe göre farklı davranışlar sergilediği sonucu çıkarılabilmektedir.
- C nanoyayın Si nanoyayınkine göre  $k$  yay sabitinin değeri yüksek olup, yay parametrelerinin değişimine daha hızlı cevap vermektedir.
- Kor bölgesindeki C malzemesi Si malzemesi ile kaplandığında oluşturulan C@Si nanoyaylarında Si kabuk katman sayısı arttıkça  $k$  yay sabitinin azalması, saf C ve saf Si nanoyaylarına göre deformasyona karşı daha yumuşadığını göstermektedir. Diğer bir yanda, Si@C nanoyaylarındaki C katman sayısı arttıkça, yay sabiti yükselmekte olup, saf nanoyayındaki değerinin nerdeyse iki katına ulaşmaktadır. Bu da deformasyon altında Si@C nanoyayların daha dirençli olduğunu ifade etmektedir.

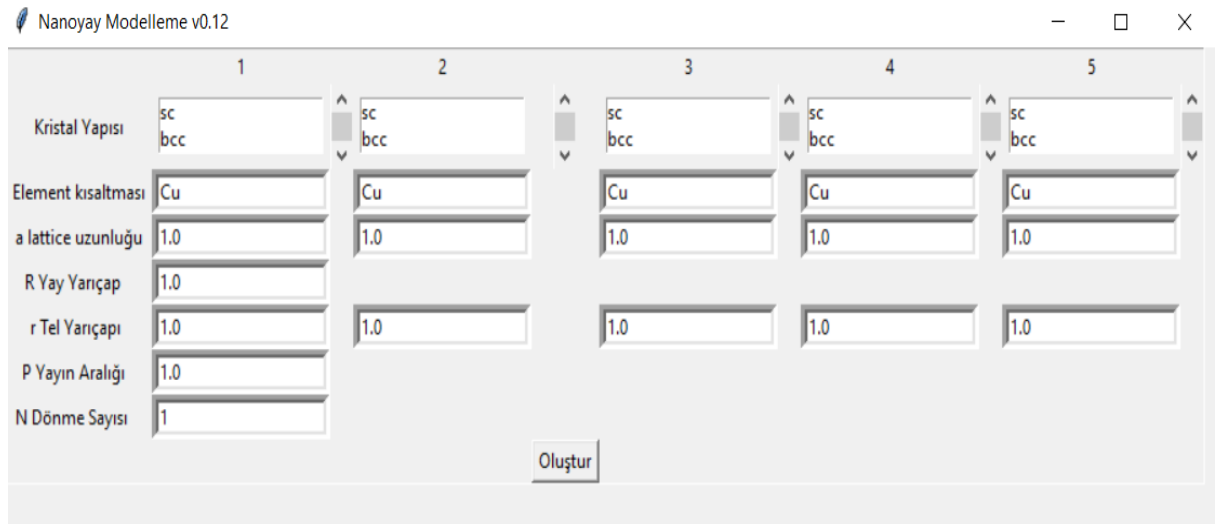
- Tel ve yay yarıçapları, yay aralığının değişimi elastik modülünü pek değiştirmezken, dönme sayısının artışı elastik modülünü beklendiği üzere yumuşatmaktadır.
- İç bölgedeki C ince bir Si katmanı ile kaplandığında aksenal çekmeye gösterdiği direnç saf karbon yayınkine göre daha fazladır. Hatta, kor bölgesine Si ve kor kısmına C yerleştirip, katman sayısı arttırıldığında elastik modülü saf karbonunkine göre dört katına yakın bir değerde artış sergilemektedir. Kısaca Si@C nanoyayları aksenal olarak çekildiğinde, gösterdiği direnç diğer nanoyaylara göre oldukça kayda değer alır.
- Karbon nanoyayının yay sabiti ve elastik modülü düşük sıcaklıklarda sıcaklık artışından fazla etkilenmezken, silisyumun direnci oldukça zayıflamaktadır. Sıcaklık 1000 K kadar çıkarıldığında, karbonun mekanik özellikleri oldukça zayıflarken, silisyum artık fazla etkilenmemektedir. Kısaca, makro boyutta olduğu gibi, nanoyayların mekanik özellikleri sıcaklık karşısında zayıflamaktadır.
- Beklenildiği üzere, Si nanoyayın erime noktası bulk deneysel sonuca göre düşük çıkmıştır. Toplam enerjinin sıcaklık bağıntısından hesaplanan erime sıcaklığı, ısı kapasitesi ve çift dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimlerinden de teyitlenmiştir.
- C, Si ve SiC bazlı kor@kabuk nanoyayların bazı mekaniksel özellikleri ilk defa bu çalışmada verilmiş olup, tahmin edilen bulgular deneysel çalışmalara yön vereceği beklenmektedir.
- Gelecek bir çalışma ile bu çalışmada tasarlanan diğer nanoyayların termal ve dinamik özelliklerinin tayin edilmesi planlanmaktadır.

# **EKLER**

## 6. EKLER

### 1. Nanoyay Modelleme Arayüzü

Program python dilini kullanarak tek atomlu ve kor@kabuk nanoyay yapılar üretmektedir. Aşağıda Şekil EK 1’de programın ara yüzü görülmektedir. Program hem Windows hem de Unix işletim sistemlerinde çalışmakta olup, **nnsprng-Gui.py** dosyası ile ara yüz ortamında işlev görmektedir.



Şekil EK 1. Nanoyay modelleme programının arayüz görünümü.

Algoritmanın işleyiş şekli şu şekildedir; Önce yay sisteminden daha büyük hacimli istenilen örgü kristal yapıda küp oluşturulmaktadır. Sonra, Denklemler 3.1-3.5’deki formülasyonlar kullanılarak istenilen yapısal parametrelerde yay oluşturulup, tasarlanan küpe yerleştirilir. Yay hacminin dışında kalan atom bilgileri silinerek, örgü kristal düzeninde yay yapısı tasarlanmış olunur. Elde kalan atom listesi istenen nanoyayın yapısını oluşturur

Tek atomlu yapılar için en soldaki sütunda önce kristal örgü biçimi seçilmeli, sonra yapısal parametre bilgileri (a örgü uzunluğu, R yay yarıçapı, r tel yarıçapı, P yay aralığı ve N dönme sayısı) sırasıyla doldurulmalıdır. Diğer dört sütun değiştirilmediğinde ve dokunulmadığında, sonra da ‘Oluştur’ düğmesine basıldığında tek atomlu nanoyaydaki atomların konumlarını veren çıktıyı üç farklı formatta

oluşturulmaktadır. Bu üç format .lmp uzantılı LAMMPS girdi dosyası, .xyz uzantılı dosya ve .xml uzantılı dosya şeklindedir. xyz uzantısı OVITO gibi görüntüleme programları tarafından kullanılan yaygın ve basit bir formattır. xml dosyası için Microsoft mağazasında Ball & Stick adlı program ücretsiz olarak indirilebilir.

Dört farklı kristal örgü yapısı tanımlanmıştır; basit kübik örgü (sc), yüzey merkezli kübik örgü (fcc), hacim merkezli kübik örgü (bcc) ve elmas kafes (diamond). Ayrıca 114 elementin tamamının atom ağırlığı tanımlanmıştır. Çıktıların alınabilmesi için malzemelerin element simgeleri doğru girilmesi gerekmektedir.

Kor@kabuk yapıları oluşturmak istediğimizde, diğer sütunlar da doldurulmalıdır. Yazılım 5 katmanlı kor@kabuk yapıları da oluşturmaktadır. Kor bölgesinden kabuk bölgesine doğru ilerlediğimizde sırasıyla, 1., 2., 3., 4. ve 5. sütunlara atom yapı bilgileri girilmelidir. Kor ve kabuk yapılar aynı eksenleri paylaştığı için, 1. sütuna ait  $N$  dönme sayıları,  $P$  yay aralıkları ve  $R$  yay yarıçap bilgileri, diğer sütunlarınki ile aynı olmakta, bu sebeple diğer sütunlarda bu bilgiler girilmemektedir. İkinci sütundan itibaren  $r$  tel kalınlığı bilgisine kabuk kalınlığı girilmelidir. İki katman arasındaki mesafe iki katmandaki atomların örgü uzunluklarının ortalaması alınarak hesaplanmaktadır. Tüm bilgiler doldurulduğunda, “Oluştur” düğmesine basıldığında kor@kabuk nanoyayın yapısal bilgisini veren çıktı dosyalarını oluşturulmaktadır.

LAMMPS çıktısı .lmp uzantısı için simülasyon kutularının boyutları nanoyayın ebatları dikkate alınarak oluşturmaktadır. Nanoyay sistemi,  $x$  ve  $y$  kartezyan koordinatlarında kutu sınırlarından  $R$  yay yarıçapının üç katı kadar bir mesafede olacak tarzda simülasyon kutusunun merkezine yerleştirilir. Periyodik koşullar düşünülerek,  $z$  boyutunda yaklaşık bir örgü mesafesi kadar simülasyon kutusunda boşluk bırakılmaktadır. Kısaca, simülasyon kutusu  $6R \times 6R \times (N \cdot P)$  yapısal parametre boyutlarında seçilmelidir. Ayrıca yayın yatay kesit alanı otomatik hesaplanıp, çıktı dosyasının ilk satırında verilmekte olup, bu bilgi elastik sabitleri hesaplarında kullanılmaktadır.

Yazılım kalıcı olarak kullanım için github (<https://github.com/hmtysv/nanoyaymodelleme>) sitesine yüklenerek ‘nanoyaymodelleme’ program adı ile literatür erişimine açılmıştır. İndirilebilir ve

istenildiği takdirde revize edilebilir. Aynı anda birden fazla nanoyay oluşturmak için komut satırında çalışan `batch-ouput.py` çalıştırılmalıdır. Batch klasöründe `.csv` dosyalarına istenen özellikler liste şeklinde tanımlanmalıdır. Böylece tek bir emirle onlarca nanoyay üretilir.

## 7. KAYNAKLAR

Abell, G., “Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding,” *Physical Review B*, vol. 31, pp. 6184–6196, (1985)

Ackland, G.J., Tichy G. , Vitek V. ve Finnis M.W. , *Philos. Mag. A* 56, 735 (1987).

Ackland, G.J. ve Vitek, V., *Phys. Rev. B* 41, 19324 (1990).

Adams, J.B., Foiles S.M. ve Wolfer W.G. , *J. Mater. Res.* 4, 102 (1989).

Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* 26, 1208 , (1957),

Allen, M. P. ve Tildesley D. J., *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, (1989).

Andersen, H. C., *Chem J.. Phys.* 72, 2384–2393 (1980).

Baldock. C.,, Shape Of Tropoelastin, The Highly Extensible Proteinthat Controls Human Tissue Elasticity, National Academy Of Sciences, Vol. 108 No. 11 4322-4327. (2011)

Black, J.E., *Phys. Rev. B* 46, 4292 (1992).

Berendsen, H.J.C., Vanderspoe D. I, ve Vandrunen R., “Gromacs – a messagepassing parallel molecular-dynamics implementation,” *Comput. - Phys. Commun.*, 91,43–56, (1995).

Bonny, G., Malerba L.,Overview of interatomic potentials,Open Report Of The Belgian Nuclear Research Centre,Sck-Cen-Blg-1022, (2005)

Brenner, D., Shenderova O. , Harrison J. , Stuart S. , Ni B. , ve Sinnott S. “A secondgeneration reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 783, (2002).

Brooks, B.R. , Bruccoleri R.E. , Olafson B.D. ,States D.J. ,Swaminathan S. , ve Karplus M. , “Charmm – a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations,” *J. Comput. Chem.*, 4, 187–217, (1983).

BYJUS, <https://byjus.com/physics/stress-and-strain/> (2021)

Byggmästar, J., Development of interatomic potentials in the Tersoff-Albe formalism for metal compounds, University Of Helsinki Department Of Physics,(2016)

Car, R.; Parrinello, M . "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory". Physical Review Letters. 55 (22): 2471–2474. (1985)

Chang, I-Ling, Yeh Min-Shao, An atomistic study of nanosprings, J. Appl. Phys. 104, 024305 (2008)

Chen, X., S. Zhang, D. A. Dikin, W. Ding, R. S. Ruoff, 'Mechanics of a carbon nanocoil', Nano Letters 3 (9)(2003) 1299-1304.

Cagin, T , Kart H. H. ve Tomak M. ., "Thermal and Mechanical Properties of Cu-Au intermetallik alloys", Model. Sim. Mater. Sci. Eng. 13, 657-669, (2005).

Daw, M.S., ve Baskes, M.I. Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals. Physical Review B, 29, 6443-6453. (1984)

Daw, M.S., ve Baskes M.I., Phys. Rev. Lett. 50, 1285 (1983).

Daw, M.S., Foiles, S.M. ve Baskes M.I., Mater. Sci. Rep. 9, 251 (1993).

Dobrokhotov, V., L. Oakes, D. Sowell, A. Larin, J. Hall, A. Kengne, P. Bakharev, G. Corti, T. Cantrell, T. Prakash, J. Williams, D. N. McIlroy, 'ZnO coated nanospring-based chemiresistors', J. Appl. Phys. 111 (2012) 044311.

Ercolessi, F., Tosatti, E. Ve Parrinello, M., Phys. Rev. Lett. 57, 719 (1986).

Finnis, M.W. ve Sinclair J.E., Philos. Mag. A 50, 45 (1984).

Foiles, S.M., Baskes M.I. ve Daw M. S., Phys Rev. B 33, 7983 (1986).

Foiles, S.M. ve Daw M. S., J. Mater. Res. 2, 5 (1987).

Frenkel, D. ve Smit, B., Understanding Molecular Simulation, 2nd ed., Academic Press, (2002).



Fujita, J., Ishida, M., Sakamoto, T., Ochiai, Y., Kaito, T., Matsui S., 'Observation and characteristics of mechanical vibration in three-dimensional nanostructures and pillars grown by focused ion beam chemical vapor deposition', *J. Vac. Sci. & Technol* 19 2834-2837 (2001).

Foncesa, A. F., Douglas, S. G., Mechanical properties of nanosprings, *Physical Review Letters* 92, (17) 175502 1-4 (2004).

Gahler, F., Roth, J. ve Trebin H.R., "A molecular dynamics run with 5,180,116,000 particles," *Int. J. Mod. Phys. C*, 11, 317–322, (2000).

Ghaderi, S. H., Hajiesmaili, E., 'Molecular structural mechanics applied to coiled carbon nanotubes', *Comput. Mater. Sci* 55 344-349 (2012).

Ghazali, A. ve Levy J-C.S., *Surf. Sci.* 486, 33 (2001).

Github LAMMPS<sup>a</sup>, <https://github.com/lammps/lammps> (2021)

Github LAMMPS<sup>b</sup>, [https://github.com/lammps/lammps-testing/blob/master/tests/examples/ELASTIC\\_T/in.elastic](https://github.com/lammps/lammps-testing/blob/master/tests/examples/ELASTIC_T/in.elastic) (2021)

Goldstein, H., Poole, C. ve Safko, J., *Classical Mechanics*, 3rd ed., Addison Wesley, (2002).

Hill F. A., *Energy Storage İn Carbon Nanotube Super-String*, MIT Department Of Mechanical Engineering (2006)

Hohenberg, P. ve Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, November (1964).

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

Hwang, S.J. ve Lee J.H., "Mechanochemical synthesis of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites", *Mater. Sci. Eng. A* 405, 140-146, (2005).

Lindahl, E., Hess B. ve van der Spoel D., "GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis," *J. Mol. Model.*, 7, 306–317, (2001).

Johnson, R.A., *Phys. Rev. B* 37, 3924 (1988).

Johnsoni, R.A., *Phys. Rev. B* 41, 9717 (1990).

Jones, J. E. . On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 106(738):463–477, October (1924).

Kale, L., Skeel R. , Bhandarkar M. , Brunner R. , Gursoy A. , Krawetz N. ,Phillips J., ,Shinozaki A., Varadarajan K. ve Schulten K., “NAMD2: Greater scalability for parallel molecular dynamics,” J. Comput. Phys., 151, 283–312, (1999).

Kuhdiyev, T., Bayındır, M., 'Nanosprings Harvest Light More Efficiently', Applied Optics 54 (26) 8018-8022 (2015).

LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, <https://lammps.sandia.gov>

Liao, Y, Pair Distribution Function (PDF) Analysis, <https://www.globalsino.com/EM/page3097.html> (online 2021)

Liu, L.Z., Gao, H.L., Zhao J.J., Lu J. P., 'Superelasticity of carbon nanocoils from atomistic quantum simulations' Nanoscale Res. Lett. 5 (3) (2010) 478.

Liu, L., 2011, Wet-Chemical Synthesis Of Palladium Nanosprings, , 11, 3979—3982 (2011).

Liu, I., Liu, F., Zhao, J., 'Curved carbon nanotubes: from unique geometries to novel properties and peculiar applications', Nano Res. 7 (5) 626-657 (2014).

Los, J., Ghiringhelli, L. , Meijer, E. , ve Fasolino A. , “Improved long-range reactive bond-order potential for carbon. I. Construction,” Physical Review B, vol. 72, p.214102, (2005).

Marks, N., “Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon,” Physical Review B, vol. 63, pp. 1–7, (2000).

Martin, R. The motion of a spring-mass system". Physics LibreTexts. 17 September (2020)

Nakamatsu, K., Nasage, M., Ichihashi, T., Kanda, K., Haruyama, Y., Kaito, T., Matsui , S., 'Fabrication of diamondlike carbon nanosprings by focused-ion-beam chemical vapor deposition and evaluation of their mechanical characteristics', IEICE Trans. Electron. E90--C (1)(2007) 41-45.

Nelson, M.T. , Humphrey, W. , Gursoy, A. , Dalke, A. , Kale, L.V. , Skee, R.D. I, ve Schulten, K. , “NAMD: a parallel, object oriented molecular

dynamics program,” *Int. J. Supercomput. Appl. High Perform. Comput.*, 10, 251–268, (1996).

Nosé, S., *Comput J. Phys.* 81, 511–519 (1984).

Nørskov, J. K. . Covalent effects in the effective-medium theory of chemical binding: Hydrogen heats of solution in the 3d metals. *Physical Review B*, 26(6):2875– 2885, September (1982).

OVITO, <https://www.ovito.org/> (2021)

Özdemir KART, S., “Physical Properties of Pd, Ni Metals and Their Binary Alloys”, Doktora Tezi, Ankara, (2004<sup>d</sup>).

Özdemir Kart, S., Tomak M. ve Çağın T., “Phonon Dispersion and Elastic Constants of Pd-Ni Metal Alloys”, *Physica B* 355, 382-391, (2004<sup>a</sup>).

Özdemir Kart, S., Tomak M., Uludogan M., ve Cagin T., “Liquid properties of Pd-Ni alloys”, *J. Noncryst. Sol.* 337, 101-108, (2004<sup>b</sup>).

Özdemir Kart, S., Tomak M., Uludogan M., ve Cagin T., “Simulation of crystalization and glass formation of binary Pd-Ag metal alloys”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 342, 6-11, (2004<sup>c</sup>).

Özdemir Kart, S., Tomak M., Uludogan M., ve Cagin T., “Structural, thermodynamical and transport properties of undercooled binary Pd-Ni alloys”, *Material Science Engineering A*, 435-436, (2006).

Parrinello, M., ve Rahman, A., *Phys. Rev. Lett.* 45, 1196–1199 (1980).

Parrinello, M., ve Rahman, A., *J. Appl. Phys.* 52, 7182–7190 (1981).

Pearlman, D.A., Case, D.A., Caldwell, J.W., Ross, W.S., Cheatham, T.E., Debol, S. t, Ferguson, D., Seibel, G., ve Kollman, P., “Amber, a package of computer-programs for applying molecular mechanics, normal-mode analysis, molecular-dynamics and freeenergy calculations to simulatethe structural and energetic properties of molecules,” *Comput. Phys. Commun.*, 91, 1–41, (1995).

Poggi, M. A., J. S. Boyles, L. A. Bottomley, 'Measuring the compression of a carbon nanospring', *Nano Letters* 4 (6) 1009-1016 (2004).

Plimpton, S., “Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics,” *J. Comput. Phys.*, 117, 1–19, (1995).

Rahman A.J., Phys. Rev. 136A, 405 (1964).

Ray, J. R. ve Rahman A., J. Chem. Physics, 82, 4243 (1985).

Refson, K. , “Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers,” Comput. Phys. Commun., 126, 310–329, (2000).

Sanada, K., Takada, Y., Yamamoto, S., Shindo, Y., 'Analytical and experimental characterization of stiffness and damping in carbon nanocoil reinforced polymer composites', J. Solid Mech. Mater. Eng 2 (12) 1517-1527 (2008).

Shahini, E., Karimi Taheri, K., Karimi Taheri A., 'An investigation on tensile properties of coiled carbon nanotubes using molecular dynamics simulation', Diam. Relat. Mater. 74 154-163 (2017).

Shigley, J. E., Mischke Charles, R., Standard Handbook Of Machine Design, McGraw-Hill, (1996).

Singh, J. P., 'Metal-Coated Si Springs: Nanoelectromechanical Actuators', Applied Physics Letters 84 (18) (2004) 3657-3659.

Smith, W. ve Forester, T.R. , “DL POLY 2.0: a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package,” J. Mol. Graph., 14, 136–141, (1996).

Stillinger, Frank, H. ve Weber Thomas, A., Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. Physical Review B, 31(8):5262–5271, April (1985).

Stott, M.J. ve Zaremba, E., Quasiatoms: An approach to atoms in nonuniform electronic systems. Physical Review B, 22(4):1564–1583, August (1980).

Stuart, S. J., Tutein, A. B., ve Harrison, J. A., “A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions,” The Journal of Chemical Physics, vol. 112, p. 6472, (2000).

Sun, Y., Wang, C., I. Pan, Fu, X., Yin, P., Zou, H., 'Electrical conductivity of single polycrystalline-amorphous carbon nanocoils', Carbon 98 285-290 (2016).

Sutton, A. P. ve J. Chen, Philos. Mag. Lett. Vol. 61, 3, 139 (1990).

Sutton, A. P. ve Rafii-Tabar H. R, Philos. Mag. Lett. 63, 217 (1991).

Szymon, W., Central-force decomposition of the Tersoff potential. TASK Quarterly, Scientific Bulletin of the Academic Computer Centre in Gdansk. 21. 261, (2017).

Tersoff, J., Phys. Rev. Lett. 56, 632 (1986).

Tersoff, J. "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems," Phys. Rev. B, vol. 37, pp. 6991–7000, (1988<sup>a</sup>).

Tersoff, J., Phys. Rev. B 38, 9902 (1988<sup>b</sup>).

Tersoff, J., Phys. Rev. Lett. 61, 2879 (1988<sup>c</sup>).

Tersoff, J., "Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems," Phys. Rev. B, 39 (8) (1989) 5566--5568.

Volodin, A., Buntinx, D., Ahiskog, M., Fonseca, A., Nagy, J.B., Van, Haesendonck, C., 'Coiled carbon nanotubes as self-sensing mechanical resonators', Nano Lett. 4 (9) 3782 (2004).

Wahnström, G., Molecular Dynamics Lecture notes, Chalmers University of Technology (2018)

Wui, J., Zhao, Liu, H., Zhang, Z., Ning, F., Liu Y., 'Nanotube-chirality-controlled tensile characteristics in coiled carbon metastructures', Carbon 133 335-349 (2018).

Yang, S., . Chen, X, Hasegawa, M., Motojima, S., 'Conformations of super-elastic carbon micro/nano-springs and their properties' Proceedings of International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems 32-35 (2004),.

Zhang, Yi-G. ve Guo, G.J. , Phys. Earth. Planet. Inte. 122, 289 (2000).