

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**URANYUM DİOKSİT'İN MOLEKÜLER DİNAMİK
SİMÜLASYONU**

Yüksek Fizikçi Seçkin Dünder Günay

**FBE Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Çetin TAŞSEVEN

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ÖNSÖZ.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ETKİN ÇİFTLİ POTANSİYELLER VE PARAMETRE HESABI YÖNTEMLERİ.....	1
2.1 Etkin Çiftli Potansiyeller.....	2
2.1.1 Katı Küre Model Potansiyelleri.....	2
2.1.2 Lennard-Jones Potansiyeli.....	4
2.1.3 Buckingham Potansiyeli.....	6
2.1.4 Vashishta-Rahman (VR) Potansiyeli	8
2.1.5 İki-Atomlu Moleküllerin Spektroskopik Özelliklerini Tanımlayan Potansiyeller.....	10
2.1.5.1 Dunham Açılımı ve Türevleri.....	16
2.1.6 İzotropik Olmayan Potansiyeller.....	17
2.1.6.1 Keesom Potansiyeli.....	17
2.1.6.2 Stockmayer Potansiyeli.....	17
2.1.6.3 Atom-Lineer Molekül Etkileşme Potansiyeli.....	18
2.1.6.4 Su ve Sulu Sistemlerde Uygulanan Model Potansiyeller.....	19
2.1.7 Perdelenmiş Coulomb Potansiyeli.....	22
2.1.8 Born-Mayer Potansiyeli.....	23
2.2 Parametre Hesabı Yöntemleri.....	24
2.2.1 Dört Parametre () İle Parametre Hesabı.....	24
2.2.1.1 Hooke Kanunu.....	24
2.2.1.2 Bulk Modülü.....	25
2.2.1.3 Katıların Dört Parametrelili Durum Denklemi.....	28
2.2.2 Elastik Modülleri () Yardımıyla Parametre Hesabı.....	30
2.2.2.1 Uzama Tensörü.....	30
2.2.2.2 Elastikiyet Tensörü.....	35
2.2.2.3 Elastik Modüllerinin Hesabı.....	39
3. SİMÜLASYON (BİLGİSAYAR BENZETİMİ).....	42
3.1 Klasik Moleküler Dinamik	42
3.2 Monte Carlo Yöntemi.....	45
3.3 MOLDY Programı.....	45

3.3.1 Hareket Denklemi.....	45
3.3.2 İntegrasyon Algoritmaları.....	46
3.3.3 Potansiyel ve Kısa-Erim Kuvvet Hesabı.....	47
3.3.4 Basınç ve Stres Hesabı.....	47
3.3.5 Uzun-Erim Düzeltmeleri.....	47
3.3.6 Ewald Toplamı.....	48
3.3.7 Periyodik Sınırlar-Link Cell Yöntemi.....	50
3.3.8 Hücre veya Mutlak Kesme (Strict-Cutoff)	51
3.3.9 İlk Sıcaklık Değerini Hazırlama ve Kontrol	51
3.3.10 Tekrar Ayarlama (Rescaling).....	52
3.3.11 Nosé-Hoover Termostatı.....	53
3.3.12 Sabit Stres/Basınç.....	54
3.3.13 Sınırlanmış Matrisi.....	55
3.3.14 Sabit Basınç.....	56
3.3.15 Başlangıç Yapısı.....	57
3.3.15.1 Skew Start Yöntemi.....	57
3.3.16 Başlangıç Hızları.....	59
3.4 Statik ve Dinamik Özellikler.....	60
3.4.1 Radyal Dağılım Fonksiyonu.....	60
3.4.2 Difüzyon Sabiti, Brownian Hareketi.....	62
3.4.3 Ortalama Kare Yer Değiştirme (Mean Square Displacement MSD).....	65
3.4.4 Korelasyon (İlişki, İlgileşim, Bağıntı) Fonksiyonu.....	66
3.4.4.1 Korelasyon Fonksiyonunun Bulunması.....	68
3.4.5 Hız Oto Korelasyon Fonksiyonu.....	69
3.4.6 Stres Oto Korelasyon Fonksiyonu ve Viskozite.....	71
4. SONUCLAR ve TARTIŞMA.....	74
4.1 Uranyum Dioksit'in Yapısı.....	74
4.2 Simülasyon Koşulları.....	75
4.3 Potansiyel Modeli.....	76
4.4 Potansiyel Parametre Hesabı.....	78
4.4.1 Durum Denklemi ile Örgü Sabiti ve Enerjisinin Hesaplanması.....	78
4.4.2 Durum Denklemi ile Bulk Modülü (B0) Hesabı.....	79
4.4.3 Durum Denklemi ile Elastik Modülleri (C11 ve C12) Hesabı.....	81
4.5 Bazı Mekanik ve Termodinamik Özelliklerin Sıcaklıkla Değişimi (a_0 , C_v , C_p , B_0 , α) ..	82
4.5.1 Örgü Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi.....	82
4.5.2 Sabit Hacim ve Basınçtaki Özgül Isı.....	84
4.5.3 Bulk Modülü.....	87
4.5.4 Lineer Termal Genleşme.....	88
4.6 Statik, Dinamik ve Transport Özellikler.....	90
4.6.1 Radyal Dağılım Fonksiyonu.....	90
4.6.2 Koordinasyon Sayısı.....	94
4.6.3 Ortalama Kare Yerdeğiştirme.....	96
4.6.4 Difüzyon Katsayısı.....	97
4.6.5 Hız Oto Korelasyon Fonksiyonu.....	98
4.6.6 Stress Oto Korelasyon Fonksiyonu ve Kesme Viskozite Katsayısı.....	101
4.6.6.1 Erimiş UO ₂ viskozite deneyi.....	101
4.6.6.2 Simülasyon ile Stres Oto Korelasyon Fonksiyonu (Stress Autocorrelation Function - SACF) ve Kesme Viskozite (Shear Viscosity) Hesabı.....	102
4.7 Tartışma.....	106
KAYNAKLAR.....	108

ÖZGEÇMİŞ.....	113
---------------	-----

SİMGE LİSTESİ

Z_{α}	α iyonunun etkin yükü
Δt	Zaman adım aralığı
a_0	Örgü sabiti
D	Difüzyon katsayısı
E_{α}	α iyonunun 1. iyonlaşma enerjisi
E_{β}	β iyonunun elektron afinitesi
$g(r)$	Radyal dağılım fonksiyonu
N	Toplam iyon sayısı
P	Basınç
B	Bulk Modülü
C_{ij}	Elastik Modülü
$A_{\alpha\beta}$	İtici potansiyelin etki parametresi
$C_{\alpha\beta}$	Çekici potansiyel parametresi
$H_{\alpha\beta}$	İtici potansiyel parametresi
$P_{\alpha\beta}$	Çekici potansiyel parametresi
r_i	i atomunun konumu
η	Kesme viskozitesi
α	Polarize olabilirlik

KISALTMA LİSTESİ

MD	Moleküler Dinamik
MC	Monte Carlo
VR	Vashishta-Rahman
MSD	Ortalama kare yerdeğiştirme (Mean square displacement)
RDF	Radyal dağılım fonksiyonu (Radial distribution function)
PDF	Çift dağılım fonksiyonu (Pair distribution function)
VACF	Hız oto korelasyon fonksiyonu (Velocity auto-correlation function)
SACF	Stres oto korelasyon fonksiyonu (Stress auto-correlation function)
INSC	Uluslararası Nükleer Güvenlik Merkezi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Katı-küre potansiyelleri.....	3
Şekil 2.2 Lennard-Jones Potansiyeli.....	4
Şekil 2.3 Yüklerin birbirini örtmesi (Kittel, 1986).....	5
Şekil 2.4 Buckingham Potansiyeli da a yakınsar ve yanlış bir maximum değere gider. Bundan dolayı potansiyel iki kısma ayrılarak hesaplar yapılmalıdır. Tüm bunlara rağmen potansiyel sertliği hiçbir zaman küçük r değerini gerektirecek kadar yükselmez. Yani birçok uygulamada küçük R bölgesi önemsizdir.....	8
Şekil 2.5 Morse Potansiyeli $R=0$ a giderken sonlu bir değere gider.....	11
Şekil 2.6 Oksijen molekülüne ait potansiyeller karşılaştırılmıştır. 1 nolu eğri Rydberg potansiyelini, 2 nolu eğri Morse potansiyelini, düz çizgi de RKR deneysel potansiyeline karşılık gelir.	12
Şekil 2.7 Pöschl-Teller Potansiyeli, Morse potansiyelinden farklı olarak R sıfıra giderken potansiyelde sonsuza gider.....	13
Şekil 2.8 Kratzer Potansiyeli.....	15
Şekil 2.9 Atom-Lineer molekül.....	19
Şekil 2.10 Noktasal yük modeli (a) Rowlinson potansiyeli (b) PIP4P potansiyeli.....	20
Şekil 2.11 Düzgün bir gerilim altında bir bloğun uzaması.....	24
Şekil 2.12 Hidrostatik basınç altında bulunan bir blok.....	26
Şekil 2.13 Hidrostatik basınç, üç tane boyca sıkıştırmanın süperpozisyonudur.....	26
Şekil 2.14 Uzamaya uğramamış bir bloktaki P noktasındaki bir nokta bloğun uzamaya uğraması sonucu noktasına gidiyor.....	31
Şekil 2.15 Homojen germe tipi uzama.....	32
Şekil 2.16 Homojen kesme uzaması.....	33
Şekil 2.17 Homojen dönme-uzama yoktur.....	34

Şekil 3.1 Simülasyon bir köprü görevi görür. a) Mikroskobik ve makroskobik b) Teori ve deney.....	42
Şekil 3.2 Dinamik moleküler modellenmesindeki hiyerarşik adımlar.....	44
Şekil 3.3 “Skew Start” yöntemidir. N tane molekül a eşit aralıklarla yerleştirilmiştir, k tane hücre ilerdeki (burada k=5) MD hücre yansımasının köşesi ile birleştiren çizgi üzerindedir. Orijinal hücreye dönüldüğünde min(d,a) gerçekten minimum aralığı sağlar.....	58
Şekil 3.4 Merkezde seçili bir atom ve etrafında çizilen sabit aralıklı daireler gösterilmektedir. Küresel kabuklar yardımıyla radyal dağılım fonksiyonu hesabı yapılır.....	60
Şekil 3.5 Radyal dağılım fonksiyonunun sembolik gösterimi. Sağda görülen şekil, soldaki grafiğe karşılık gelen iki boyutlu moleküler bir sistemdir.....	62
Şekil 3.6: 30 saniye aralıklarla gözlenen su içindeki parçacıkların konumları (Perrin, 1909).	64
Şekil 3.7 MSD grafiğinin lineer davranışı açıkça görülmektedir. Eğer grafiğin eğimi bulunursa D difüzyon sabiti bulunabilir.....	66
Şekil 3.8 Şekilde ilk durumda ilişki devam eder. İkinci durumda ise hızla sönümlenir.....	67
Şekil 4.1 Siyah renk ile temsil edilen uranyum iyonlarıdır. Gri renk ile temsil edilen oksijen iyonlarıdır.	74
Şekil 4.2: Siyah renk Uranyum’u ve gri renk ise oksijeni temsil etmektedir. a) Uranyum atomu bir küpün köşelerine yerleşmiş sekiz oksijen atomunun ortasında bulunmaktadır. b) Oksijen atomu ise bir tetrahedron’un köşelerine yerleşmiş dört uranyumun merkezinde bulunmaktadır.....	74
Şekil 4.3 Simülasyon kutusu.....	75
Şekil 4.4 Klasik moleküler dinamik ve AB Initio simülasyonu ile elde edilen enerjinin örgü sabitine göre değişimi şekilde gösterilmektedir.....	78
Şekil 4.5 Enerjinin örgü sabitine göre değişimi grafiğine eğri uydurma yöntemiyle Birch-Murnaghan durum denklemini çıkarttığımızda elde edilen iki grafik üst üste binmiştir.....	80

Şekil 4.6 Örgü sabitinin sıcaklığa göre değişimi.	83
Şekil 4.7 Sabit hacimde katı durum için ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi.....	84
Şekil 4.8 Sabit hacimde sıvı durum için ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi.....	85
Şekil 4.9 Sabit basınçta katı durum için ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi.....	85
Şekil 4.10 Sabit basınçta sıvı durum için ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi.....	86
Şekil 4.11 Bulk modülünün sıcaklığa göre değişimi.....	87
Şekil 4.12 UO ₂ 'nin lineer genleşme yüzdesinin sıcaklıkla değişimi.....	88
Şekil 4.13 Katı UO ₂ 'nin genleşme sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	89
Şekil 4.14 Sıvı UO ₂ 'nin genleşme sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	90
Şekil 4.15 Dört farklı sıcaklık için radyal dağılım fonksiyonunun grafiği.	91
Şekil 4.16 Oksijen – oksijen arasında radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.	92
Şekil 4.17 Uranyum – oksijen arasında radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.	92
Şekil 4.18 Uranyum – uranyum arasında radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.....	93
Şekil 4.19 Koordinasyon sayısının sıcaklığa göre değişimi.....	95
Şekil 4.20 Ortalama kare yerdeğiştirme fonksiyonunun dört farklı sıcaklığa göre değişimi..	96
Şekil 4.21 Difüzyon sabitinin sıcaklığa göre değişimi.....	97
Şekil 4.22 Uranyum ve Oksijen iyonları hız oto korelasyon fonksiyonları 300K, 1500K, 2100K ve 3200K sıcaklıklarında karşılaştırılmaktadır.....	99
Şekil 4.23 Uranyum iyonu için 300 K, 1500K, 2100K ve 3200K sıcaklıklarındaki hız oto korelasyon fonksiyonları.....	100
Şekil 4.24 Oksijen iyonu için 300 K, 1500K, 2100K ve 3200K sıcaklıklarındaki hız oto korelasyon fonksiyonları.....	101

Şekil 4.25 Stres oto korelasyon fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi. 1 ps ye kadar çizilmiştir.	103
Şekil 4.26 Stres oto korelasyon fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi. 3 ps ye kadar çizilmiştir.	103
Şekil 4.27 SACF nin eğri altındaki alanının zamanla değişimi. Grafiğin sabit kaldığı yer kesme viskozitesini bize verir.....	104
Şekil 4.28 Kesme viskozitesinin sıcaklıkla değişimi.....	105

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1 Potansiyel parametre değerleri.....	77
---	----

ÖNSÖZ

Tezim ile ilgili çalışmalar sırasında yardımlarını, desteğini esirgemeyen ve danışmanlığımı üstlenen hocam sayın Prof. Dr. Çetin Taşseven'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca verdiği destek ve yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. H. Birtan Kavanoz, Yrd. Doç. Dr. Mehmet Yılmaz hocalarıma ayrıca Arş. Gör. Filiz Kayadibi, Arş. Gör. Dr. Ünsal Akdere, Arş. Gör. Dr. Baki Aksakal ve Arş. Gör. Fatma Kosavalı Çavuş' a teşekkür ederim.

Çalışmalarımı tamamlarken, karşılık beklemeden bilgisini ve yardımını esirgemeyen, Texas A&M üniversitesindeki grubuna davet eden Prof. Dr. Tahir Çağın'a teşekkürü bir borç bilirim.

Şimdiye kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

ÖZET

Klasik moleküler dinamik simülasyon kullanarak, katı, süperiyonik (Bredig) ve sıvı fazlarda uranyum dioksit molekülünün mekanik, termodinamik, statik, dinamik ve transport özelliklerini inceledik. Bu çalışmada literatürde bulunan diğer potansiyeller yerine, Vashishta-Rahman yarı deneysel potansiyeli kullanıldı. Ab initio kuantum mekaniksel hesap sonuçları ile elde edilen bağlanma enerjisi kullanılarak potansiyel parametreleri bulundu. Bu parametreler örgü parametreleri, bulk modülü ve elastik modülü hesapları ile doğrulandı. Parametrelerin son hali ile simülasyon gerçekleştirildi ve fiziksel özellikler sıcaklığa bağlı olarak elde edildi. Sonuçlara baktığımızda, özellikle süperiyonik faz geçişine yaklaşıldığında, grafikteki davranış deneysel verilerle ve diğer simülasyon gruplarının sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğu görüldü. Klasik moleküler dinamik simülasyon yoluyla bir başka simülasyon grubu tarafından henüz sonuçları elde edilmemiş sıvı fazdaki uranyum dioksidin bizim bulduğumuz sonuçların deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu gözlemlendi. Bu çalışma, tüm bunların ışığında katı, sıvı ve süperiyonik fazlarda geçerli bir başka potansiyel olmadığından, ümit vericidir.

Anahtar Kelimeler: Klasik moleküler dinamik simülasyon, Süperiyonik faz, Bredig fazı, UO_2 , Uranyum Dioksit, Vashishta-Rahman Potansiyeli

ABSTRACT

We investigate the mechanic, thermodynamic, static, dynamic and transport properties of uranium dioxide molecule by classical molecular dynamics simulation at solid, superionic (Bredig) and liquid phases. A semi-empirical Vashishta Rahman potential was used instead of other potentials available in the literature. Cohesive energy which is obtained by ab-initio quantum mechanic simulation results are used in order to find potential parameters. Then these parameters are verified by lattice parameter, bulk modulus and elastic modulus calculations. Final set of parameters were used in the simulation to get the physical properties versus temperature. When we check the results, especially behaviour of the graph near the superionic phase transition are in good agreement with experimental data and the results of other simulation groups. Uranium dioxide simulation results at liquid state were also consistent with experimental results which has not been done by other simulation groups by classical molecular dynamic simulation yet. After all, there has been no potential that is valid at solid, liquid and superionic phases which seems very promising.

Key Words: Classical molecular dynamic simulation, Superionic phase, Bredig phase, UO_2 , Uranium dioxide, Vashishta-Rahman Potential.

1. GİRİŞ

Uranyum dioksit siyah renkli radyoaktif bir maddedir. Genelde nükleer santraller için üretilen nükleer yakıt çubuklarının yapımında kullanılır. Bu yakıt çubukları çoğunlukla UO_2 ve PuO_2 nin karışımından oluşur. Aynı zamanda yarıiletken olan bu madde çok iyi bir güneş pili (güneş ışınlarını soğurma eğrisinde Si ve GaAs'den daha verimli), çok iyi bir devre elemanı (dielektrik sabiti en yakın rakibi olan Si ve GaAs'den 2 kat daha fazla) ve ya termal güç üretici (Seebeck sabiti oda sıcaklığında, çok iyi bir termo elektrik güç sağlayıcısı olan talyum kalay tellürid (Tl_2SnTe_5) ve talyum germanyum tellürid (Tl_2GeTe_5) gibi maddelerden üç kat daha fazla verimlidir) olabileceği iddia edilmiş (Meek vd., 2000) ancak çok tehlikeli (radyo aktif ve zehirli) ve az bulunur olduğundan kullanım alanı pek fazla olmamıştır. 1. tip süperiyonik özelliğe de sahip olması bu malzemenin günlük hayatımızda kullanımının önünü açabilecekken (dizustu bilgisayar ve cep telefonu pilleri, hassas filtreler vb.) benzer sebeplerden dolayı böyle bir şansıda kalmamıştır.

Yaygın olarak nükleer santrallerde yakıt olarak kullanılan bu malzeme ile ilgili araştırmalar bu çerçevenin dışına pek çıkmaz. Örneğin, katı yakıt çubuğu özellikleri, yüksek sıcaklıklarda erimiş yakıt çubuğu özellikleri, nükleer kaza senaryoları ve nükleer atık saklama koşulları ile ilgili araştırmalar yaygındır.

Çalışma yapılırken birçok mekanik, termodinamik, statik, dinamik ve transport özellikler incelendi. Nükleer ve elektronik özellikler incelenmedi. Klasik moleküler dinamik simülasyon yöntemi kullanıldı ve özelliklerin sıcaklıkla değişimine bakıldı.

Bölmelere kısaca değinmek gerekirse, takip eden bölümde birçok potansiyel türüne geniş olarak yer verildi. Bizim kullandığımız potansiyel olan Vashishta-Rahman potansiyelide bu bölümde anlatıldı. Aynı bölüm içerisinde parametre hesabı yöntemlerine değinildi ve katıların mekanik özellikleri ve denklemlerinin çıkarılışından yapıldı.

Üçüncü bölümde simülasyon tanımı ve çeşitleri anlatıldı. Kullandığımız moleküler dinamik simülasyon programı olan MOLDY ile ilgili teknik konulara geniş yer ayrıldı. Aynı bölümünün devamında statik, dinamik ve transport özellikler hakkında bilgi verildi.

Sonuç bölümünde ise 2. ve 3. bölümde teorik olarak bahsedilen pek çok özellik sistemimize uygulandı ve sonuçlar grafikler ile gösterildi ve tartışıldı.

2. ETKİN ÇİFTLİ POTANSİYELLER VE PARAMETRE HESABI YÖNTEMLERİ

Potansiyel enerji, fiziksel bir sistemde depolanan enerji olarak düşünülebilir. Bu enerji, diğer enerji türlerine dönüşebilme potansiyelini taşıdığı için “potansiyel enerji” adını almıştır. Bu

bölümde ilk önce yarı-deneysel potansiyel modellerinden bahsedeceğiz, daha sonra da bir potansiyelin parametre hesabı için gerekli olan denklemlerin çıkarılışını göstereceğiz.

Model potansiyeller farklı fiziksel ve kimyasal problemlerde geniş kullanım alanına sahiptir. Potansiyel parametreler, deneysel ve kuramsal hesaplar sonucu bulunur. Model potansiyeller, Moleküler Dinamik ve Monte-Carlo simülasyonlarında çokça kullanılmaktadır. Bilgisayarların hızlarının artmasıyla daha karmaşık analitik potansiyel türleri, daha fazla parametreler ile simülasyonlarda kullanılabilir olmuştur.

2.1 bölümünde ki model potansiyellere katı-küre modeli ile başlayacağız. Daha sonra sırasıyla Lennard-Jones potansiyelini ve türevlerini, Buckingham potansiyelini ve türevlerini, Vashishta-Rahman potansiyelini, Rydberg potansiyelini, Pöschl-Teller potansiyelini, Kratzer potansiyelini, dunham açılımı ve türevlerini, izotropik olmayan potansiyelleri, perdelenmiş coulomb potansiyelini ve son olarakta Born-Mayer potansiyelini anlatacağız.

2.2 bölümünde parametre hesabı yöntemlerini inceleyeceğiz. Parametre hesabı yapabilmek için gerekli olan a_0 (denge durumu örgü sabiti), E_c (bağlanma enerjisi), B_0 (bulk modülü), ve son olarak C_{11} , C_{12} ve C_{44} (elastik modülleri) denklemlerinin nasıl bulunduğunu göstereceğiz. Hesaplarımıza ilk adım olarak Hooke Kanunu ile başlayacağız. Bunun ardından Bulk modülünün çıkarılışı incelenecektir. Katıların dört parametrelili durum denklemi açıklanacak ve buradan a_0 , E_c , ve B_0 değerleri elde edilecek. Son olarak uzama tensörü ve elastikiyet tensörleri anlatılarak, C_{11} , C_{12} ve C_{44} ün çıkarılışı gösterilecektir. Kristal örgümüze tetragonal uzamalar, ortorombik kesme ve monoklinik uzamalar uygulanarak bu üç elastik modülü bulunabilir. Bu denklemler kullanılarak ileriki bölümlerde yapılacak hesapların sonucu, deneysel değerlerle karşılaştırılarak doğru parametrizasyon sağlanabilir.

2.1 Etkin Çiftli Potansiyeller

2.1.1 Katı Küre Model Potansiyelleri

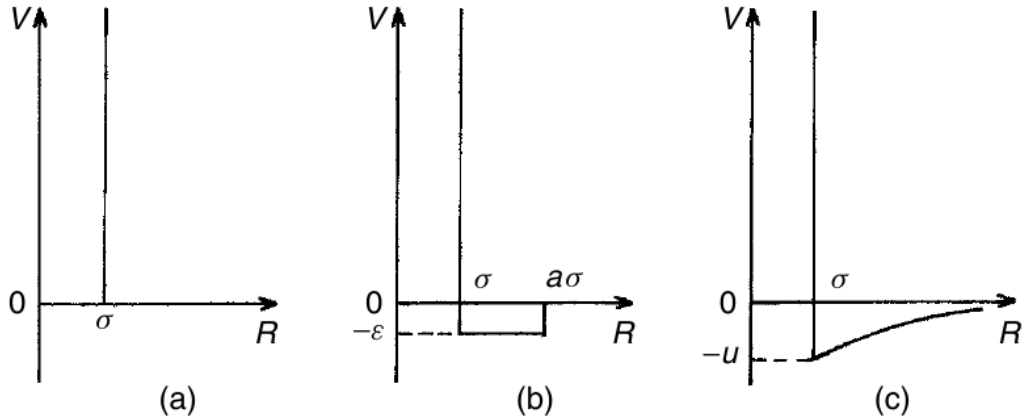
Katı-küre modeli, bir atomu tanımlamak için kullanılan en basit modeldir (Shimoji, 1977) ve bu modelle atom; katı ve hiçbir şeyi geçirmeyen bir küre olarak ele alınır.

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

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R \leq \sigma \\ 0 & R > \sigma \end{cases} \quad (2.1)$$

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

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R \leq \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < R \leq a\sigma \\ 0 & R > a\sigma \end{cases} \quad (2.2)$$



Şekil 2.1 Katı-küre potansiyelleri.

(2.2) potansiyeli (2.1) potansiyeli ile karşılaştırıldığında; a ve σ parametrelerindeki esneklikten kaynaklı bir avantaja sahiptir.

Bir başka potansiyel ise Sutherland (∞ -6) potansiyelidir (Şekil 2.1(c)):

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R \leq \sigma \\ -u(\sigma/R)^6 & R > \sigma \end{cases} \quad (2.3)$$

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

2.1.2 Lennard-Jones Potansiyeli

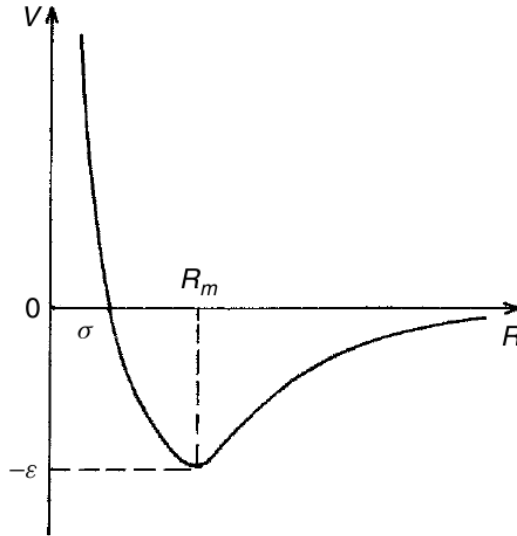
Bu potansiyelin genel şekli aşağıdaki gibidir:

$$V(R) = \frac{\lambda_n}{R^n} - \frac{\lambda_m}{R^m} \quad (2.4)$$

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

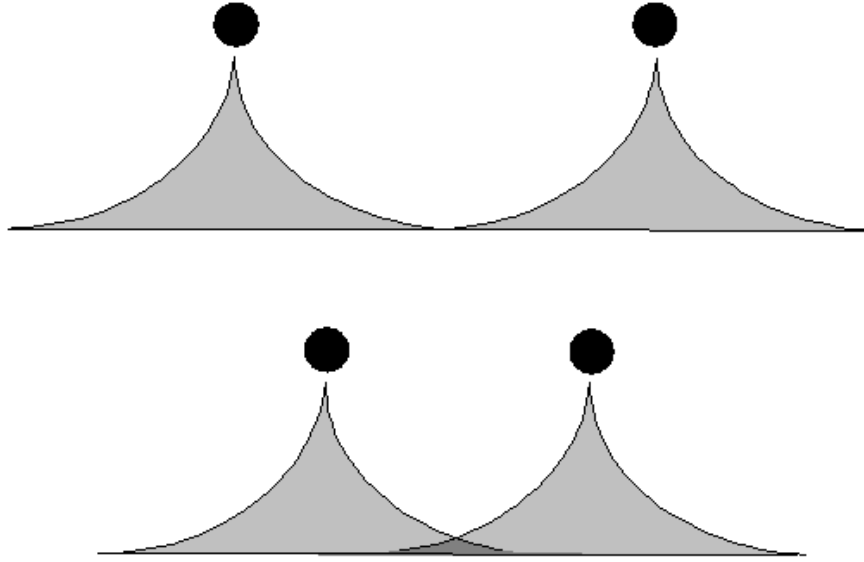
$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

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



Şekil 2.2 Lennard-Jones Potansiyeli.

Bu potansiyelde ilk terim itici etkileşmeyi göstermektedir. İki atom birbirine yaklaştırıldığında yük yoğunlukları dereceli olarak birbirini örtmeye başlar ve sistemin elektrostatik enerjisi değişir. Yeterince yakın mesafelerde, Pauli dışlama ilkesi nedeniyle, itici bir enerji oluşur. Bu ilkenin basit ifadesi şudur: tüm kuantum sayıları aynı olan iki elektron aynı yerde bulunamaz. İki atomun yük dağılımları birbirini örtmeye başladığında, A atomu elektronları B atomu elektronlarının bulunduğu durumları işgal etmeye (ve bunun tersine) yönelirler.



Şekil 2.3 Yüklerin birbirini örtmesi (Kittel, 1986).

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

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

Lennard Jones potansiyelinden türetilen diğer potansiyellerden biri olan (12-6-4) Potansiyelinden bahsedebiliriz, bu potansiyelde R^{-6} lı terim, nötr sistemlerin etkileşmesinde görev alır. Ancak iyonlar ve nötr moleküller veya atomlar arası etkileşmelerde indüksiyon enerjisi de önemlidir. İndüksiyon enerjisi terimi R^{-4} ile orantılıdır. Bundan dolayı Mason ve Schamp (1958), (12-6-4) potansiyelini önermişlerdir. Bu potansiyel, iyonlarla nötr sistemler arasındaki etkileşmeyi tarif eder.

$$V(R) = 2\epsilon \left[\left(1 + \gamma\right) \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 2\gamma \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 - 3(1 - \gamma) \left(\frac{\sigma}{R}\right)^4 \right] \quad (2.6)$$

Burada γ parametresi ile potansiyelin davranışı belirlenir. Eğer $\gamma = 1$ ise (12-6-4) potansiyeli (12-6) ya, eğer $\gamma = 0$ ise (12-4) potansiyeline dönüşür.

Bir başka Lennard-Jones türevi ise (m-6-8) potansiyelidir. Klein ve Hanley (1970), Lennard-Jones potansiyelinin çekici kısmına dipol-kuadrupol terimini ve itici kısma üssü m

değişkenini eklemeyi önermişlerdir. Klein-Hanley potansiyeli,

$$V(R) = \frac{A}{R^m} - \frac{B}{R^6} - \frac{C}{R^8} \quad (2.7)$$

şeklindedir.

Kihara Potansiyeli, Lennard-Jones potansiyeline bir diğer örnektir. Molekül büyüklüğünün önem kazandığı durumlarda kullanılır. Kihara (1964), molekül büyüklüğünü dikkate alan bir Lennard-Jones potansiyeli türevi öne sürmüştür. Kihara'ya göre, her molekül kendi ekseninde etrafında dönen dışbükey bir cisim gibi ele alınır ve moleküller arası etkileşme mesafesi bu cisimlerin yüzeyleri arasındaki mesafe olarak alınır.

Kihara potansiyeli;

$$V(R) = \epsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

Burada ρ , etkileşen moleküllerin yüzeyleri arasındaki en küçük mesafe olarak anılır veya moleküllerin en yakın noktalarının arasındaki uzaklık olarak da bilinir. Moleküllerin kütle merkezlerinin arasındaki R mesafesine bağlıdır. Ayrıca moleküllerin büyüklüklerine ve uzaydaki göreceli durumuna da bağlıdır. Moleküllerin yönelimleri üzerinden alınan ortalama,

$$\rho = R - 1/2(\bar{l}_a + \bar{l}_b) \quad (2.9)$$

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

ρ_0 parametresi potansiyel eğrisinin minimumuna karşılık gelir ve ϵ , potansiyel kuyusunun derinliğini temsil eder. Kristallerde ve sıvılarda bu potansiyel Kihara (1964), Kobashi ve Kihara (1980), Sinanoğlu (1967) ve başkaları tarafından kullanılmıştır.

2.1.3 Buckingham Potansiyeli

Buckingham (exp-6) potansiyeli, Lennard-Jones (12-6) potansiyeli ile hemen hemen aynıdır. Buckingham (exp-6) potansiyeli teorik olarak Lennard-Jones (12-6) potansiyelinden daha iyi sonuçlar verir. Ancak, matematiksel uygunluğundan dolayı, Lennard-Jones potansiyeli birçok fiziksel ve kimyasal olaylarda kullanılmaktadır.

1938 yılında Buckingham tarafından önerilen model potansiyel (Buckingham, 1938), dipol-dipol ($\approx R^{-6}$) ve dipol-kuadropol ($\approx R^{-8}$) çekici terimine sahiptir. Bu yönüyle Lennard-Jones potansiyelinin bir türevi olan (m-6-8) potansiyelini andırır. İtici kısım, exponansiyel bir fonksiyon ile ifade edilir.

$$V(R) = Ae^{-\alpha R} - \frac{\lambda}{R^6} - \frac{\lambda'}{R^8} \quad (2.10)$$

Bu potansiyel, Lennard-Jones potansiyeli ile karşılaştırıldığında, exponansiyel terimden kaynaklanan hesaplama zorlukları içerir. Bir yandan da fiziksel olarak bakıldığında daha gerçekçidir. Buckingham (exp-6) potansiyelinin geniş bir kullanım alanı vardır.

ϵ , potansiyel kuyusunun derinliğidir. R_m ise minimum noktanın bulunduğu konumu verir. α , exponansiyel itmenin dikliğini verir.

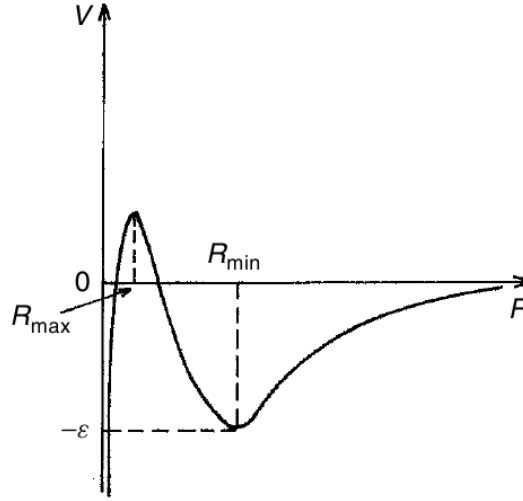
Buckingham (exp-6) potansiyelinin geniş bir kullanım alanı vardır ve aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$V(R) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{R}{R_m} \right) \right] - \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right\} \quad (2.11)$$

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

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

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R \leq R_{\max} \\ \text{Denk.(2.10) yada (2.11)} & R > R_{\max} \end{cases} \quad (2.12)$$



Şekil 2.4 Buckingham Potansiyeli $R \rightarrow 0$ da $-\infty$ a yakınsar ve yanlış bir maximum değere gider. Bundan dolayı potansiyel iki kısma ayrılarak hesaplar yapılmalıdır. Tüm bunlara rağmen potansiyel sertliği hiçbir zaman küçük r değerini gerektirecek kadar yükselmez. Yani birçok uygulamada küçük R bölgesi önemsizdir.

Birçok uygulamada, küçük R bölgesi önemsizdir. Yani potansiyel sertliği hiçbir zaman çok küçük r değerlerini gerektirecek kadar yükselmez. Böyle durumlarda Buckingham potansiyelini basit (exp-6) formunda kullanmak uygundur.

Buckingham Potansiyelinden üretilmiş birçok potansiyelden bahsedebiliriz. Örneğin, Buckingham-Corner potansiyelinde (Buckingham, 1961), küçük R ' deki sorunu düzeltmek amacıyla çekici kısma bir expansiyel terim eklenmiştir. Ancak yinede potansiyel orijinal halindeki gibi iki kısımda verilir.

Ahlrichs vd. (1977), Buckingham-Corner potansiyelinin yeni bir şeklini önermişlerdir. Dispersiyon teriminin R^{-10} kuvvetine kadar değişebileceğini söylemişlerdir. Asıl gaz atomlarının karışımlarında kullanılmıştır. Yine kritik bir yarıçapın üstü ve altı olmak üzere iki kısımdan oluşur.

2.1.4 Vashishta-Rahman (VR) Potansiyeli

Çalışmamızda kullanılan potansiyel olan Vashishta-Rahman Potansiyeli 1978 yılında α -AgI molekülünün içinde Ag iyonlarının difüzyonunu moleküler dinamik hesap yöntemiyle incelemek amacıyla Vashishta ve Rahman tarafından kullanılmıştır. Potansiyel denklemi,

$$V(R) = \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R} + \frac{H_{\alpha\beta}}{R^{\eta_{\alpha\beta}}} - \frac{P_{\alpha\beta}}{R^4} - \frac{C_{\alpha\beta}}{R^6} \quad (2.13)$$

şeklindedir. Kovalent karakterli etkileşmelerin baskın olduğu birçok sistemin hem katı hem de sıvı haldeki özelliklerinin incelenmesinde başarılı olmuştur. İyonlar arası potansiyel, Pauling'in iyonik çap fikrinden yola çıkılarak oluşturulmuştur. Kristalin kararlılığından iyonların temas etmekte olduğu kabul edilir ve ilgili yarıçaplar toplamı iyonik mesafelere eşit olur. (2.13) denklemi ile verilen ifadedeki

$$H_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})^{\eta_{\alpha\beta}} \quad (2.14)$$

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\alpha_{\alpha} Z_{\beta}^2 + \alpha_{\beta} Z_{\alpha}^2) \quad (2.15)$$

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

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

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

Üçüncü terim monopol-indüklenmiş dipol etkileşmelerini temsil eden çekici etkileşmedir. Bu terimi şöyle açıklayabiliriz: bir katyonu bir diğer atom veya molekülün yanına yaklaştırdığımızı farz edelim. Elektrostatik olarak herhangi bir etkileşme beklemeyiz çünkü molekülümüz henüz bir dipol veya bir quadropol değildir. Ancak eğer molekülümüzün polarize olabilirliği yüksek ise elektron dağılımı, katyon ile etkileşmesi sonucu değişikliğe uğrar. Molekülün valans elektronları katyona doğru hareket eder ve ters yönde bir elektron boşluğu meydana gelir. Böylece molekül üzerinde bir dipol meydana gelir. Yani katyon, monopolü, molekül ise dipolü meydana getirir. Monopol – indüklenmiş dipol etkileşmesi monopol – dipol etkileşmesine göre oldukça zayıftır. Ancak ihmal de edilemez çünkü bir katyon hiç bağlanmamak yerine küçük de olsa bir bağ oluşturmayı tercih eder (Anslyn ve Dougherty, 2005). Katı halde bu terimin ortaya çıkmamasının nedeni kristallerin kararlılığı ile

açıklanabilir. Kristallerin kararlı olması ve simetrisinden dolayı sistem için hesap yapıldığında sistemin polarizasyonu sıfır olur ve monopol-indüklenmiş dipol terimi ihmal edilebilir. Ancak sıvı halde katı halde bulunan simetri kaybolduğundan bu etkileşmede potansiyel enerjide hesaba katılmalıdır.

Son terim daha önce gördüğümüz van der Waals etkileşme terimidir. Polar olmayan moleküller (Argon gibi kapalı kabuklu atomlarda dahil olmak üzere) kalıcı dipol momentleri olmamalarına karşın birbirlerini etkilerler. Buna örnek olarak polar olmayan moleküllerin yoğun faza geçmesi gösterilebilir (Örneğin Hidrojen veya Argon'un düşük sıcaklıklarda yoğunlaşarak sıvı hale geçmesi gibi). Polar olmayan moleküllerin etkileşmesi kalıcı olmayan dipollere dayanır. Geçici dipoller tüm moleküllerde bulunur ve elektronların anlık konumlarındaki dalgalanmalar bu etkiyi yaratır. Etkileşmeyi gözümüzde canlandıralım: moleküldeki elektronların titremesi sonucu molekülde anlık μ_1^* gibi bir dipol moment oluştuğunu farz edelim. Bu dipol anlık bir elektrik alanı oluşturarak diğer molekülü polarize eder ve orada μ_2^* gibi anlık bir dipol moment oluşturur. İki dipol moment birbirini etkiler ve bu çiftin arasındaki potansiyel enerji azalır. Birinci molekülün dipolünün konumu ve şekli değişirse ikinci molekülünde elektron dağılımı bununla beraber değişir. Böyle bir ilişki yüzünden iki anlık dipolün birbiriyle etkileşmesi hiçbir zaman sıfırı vermez ve indüklenmiş dipol - indüklenmiş dipol etkileşmeleri daha da artar (Atkins ve de Paulo, 2006).

Bu etkileşmeyi elektron ilişki etkisi olarak ta tanımlamak mümkündür. Etkileşen iki molekülün valans elektronlarının hareketleri “ilişkilidir”. Örneğin bir moleküldeki elektronlar “sağa” giderken diğer moleküldeki de “sağa” gider. Elektron ilişki teorisinin sonucu olarak van der Waals etkileşmesi ortaya çıkar (Anslyn ve Dougherty, 2005).

2.1.5 İki-Atomlu Moleküllerin Spektroskopik Özelliklerini Tanımlayan Potansiyeller

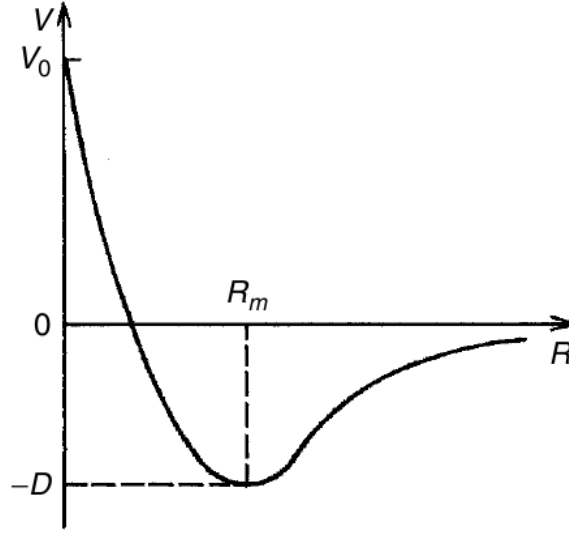
Bu tip potansiyellere, 1929 yılında Morse tarafından önerilen ve şimdiki adıyla “Morse Potansiyeli” olarak anılan potansiyel örnek verilebilir. İki-atomlu moleküllerin titreşim enerji seviyelerini göstermek amacıyla kullanılmıştır. Enerji seviyeleri şöyledir,

$$E_v = -D + \hbar w_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - a \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.16)$$

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

Morse potansiyeli iki exponansiyel terime sahiptir.

$$V(R) = D \{ \exp[-2\alpha(R - R_m)] - 2 \exp[-\alpha(R - R_m)] \} \quad (2.17)$$



Şekil 2.5 Morse Potansiyeli $R=0$ a giderken sonlu bir değere gider.

Burada D potansiyel kuyusunun derinliğidir. R_m minimum konumu ifade eder. $R=0$ da, (2.17) potansiyelinde R sıfıra giderken, $V(0) = D \exp(\alpha R_m) [\exp(\alpha R_m) - 2]$ halini alır (Şekil 2.5).

(2.17) denklemi çekirdek hareketi için Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüdür.

$$E_v = -D + \hbar \omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar \omega_0}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

Burada enerji seviyelerinin v ye bağıllığı doğru bir şekilde tahmin edilmiştir. (2.17) potansiyeli α, D, R_m gibi üç parametreye sahiptir. Morse, çok sayıda farklı moleküllerin spektroskopik datalarına dayanarak potansiyel parametrelerini bulmuştur.

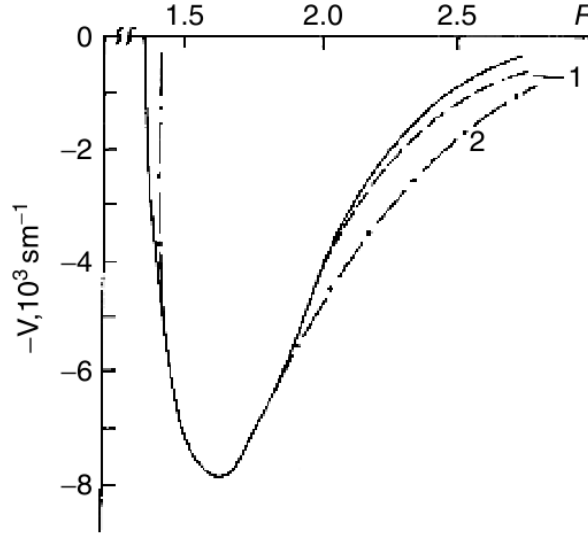
Morse potansiyelinin bazı sorunları şöyle sıralanabilir. Uzak mesafelerde çok iyi bir davranış sergilemez çünkü bu kısımda ters kuvvet bağımlılığı exponansiyel terimden daha iyi çalışır. $R=0$ da Morse potansiyelinin sonlu bir değeri vardır, ayrıca bu sonlu değer olması da yanlış bir davranıştır. Tüm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

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

İki atomlu sistemlerin spektroskopik özellikleri tanımlayana bir başka potansiyel Rydberg potansiyelidir. Rydberg (1932) tarafından Morse potansiyelinin yaptığına benzer şekilde iki-atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarını incelemek amacıyla önerilmiştir.

Rydberg potansiyeli aşağıdaki gibi yazılır.

$$V(R) = D \left[1 + \frac{b}{R_m} (R - R_m) \right] \exp \left[- \frac{b}{R_m} (R - R_m) \right] \quad (2.19)$$



Şekil 2.6 Oksijen molekülüne ait potansiyeller karşılaştırılmıştır. 1 nolu eğri Rydberg potansiyelini, 2 nolu eğri Morse potansiyelini, düz çizgi de RKR deneysel potansiyeline karşılık gelir.

Üç tane parametreye sahiptir. $R=0$ da bu potansiyel sonlu bir değer alır $V(0) = D(1 - b)e^b$. Bu potansiyel Morse potansiyeline benzer sayısal davranış gösterir ancak büyük R değerlerinde gerçek potansiyele yakın olarak, daha küçük çekici etkileşme vardır. Şekil 2.6 de elektronik olarak uyarılmış durumdaki oksijen molekülü için gerçek potansiyelle Rydberg ve Morse potansiyelleri karşılaştırılmıştır. Her iki potansiyel de doğru bir şekilde potansiyel kuyusunu verirler fakat büyük R değerlerinde Rydberg potansiyeli deneysel eğri ile daha iyi uyum içindedir.

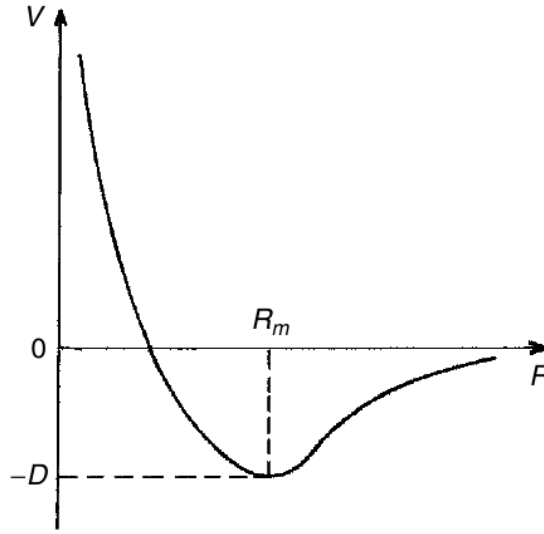
Rydberg potansiyeli yüksek sıcaklıktaki gazların termodinamik özelliklerini bulmak için çokça kullanılmıştır. Sinanoğlu ve Pitzer (1959) ikinci virial katsayısı için denklem çıkarmışlardır ve türevleri Rydberg potansiyeline dayanarak oluşturulmuştur.

Bu kısımdaki potansiyellere üçüncü bir örnek Pöschl ve Teller tarafından 1933 yılında önerilmiştir. hiperbolik fonksiyondan üretilen bu potansiyelin Morse potansiyeli ile arasında

büyük benzerlikler vardır. Aşağıdaki şekilde yazılmıştır.

$$V(R) = D \left[\frac{sh^4 \frac{\alpha R_m}{2}}{sh^2 \frac{\alpha R}{2}} - \frac{ch^4 \frac{\alpha R_m}{2}}{ch^2 \frac{\alpha R}{2}} \right] \quad (2.20)$$

D, α ve R_m parametreleri Morse potansiyelindeki parametrelerle benzer anlam taşımaktadır. Bu potansiyelin grafiği Şekil 2.7 de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Pöschl-Teller Potansiyeli, Morse potansiyelinden farklı olarak R sıfıra giderken potansiyelde sonsuza gider.

Pöschl-Teller potansiyeli, potansiyel eğrisinin asimptotik davranışını Morse potansiyelinden daha iyi tanımlar. Morse potansiyelinin sonlu bir değeri olmasına karşın $R \rightarrow 0$ da, R^{-2} şeklinde bu potansiyel sonsuza gider. $R \rightarrow \infty$ da Pöschl-Teller potansiyelinin asimptotik davranışı Morse potansiyelinden $-2D \exp[-\alpha(R + R_m)]$ fonksiyonu ile ayrılır. Hidrojen halojenürlerde (Davies, 1949) de görüldüğü gibi bu fonksiyonun dahil edilmesi asimptotik davranışı kuvvetlendirir.

Pöschl-Teller potansiyeli Morse potansiyeli gibi Schrödinger denkleminin doğru bir şekilde çözülmesini sağlar. Elde edilen enerji spektrumu (2.18) denklemine benzerdir.

İki-atomlu moleküllerin enerji seviyelerini tanımlamak için önerilen farklı model potansiyellerin ayrıntılı analizi (Varshni, 1957) ve (Steele vd., 1962) referanslarında anlatılmıştır. Steele vd., (1962) makalesinde farklı çift-atomlu moleküllerin 19 durumu için RKR prosedürü tarafından yeniden oluşturulmuş, deneysel potansiyellerin V_{RKR} , bazı yarı

deneyisel potansiyellerle karşılaştırılması yapılmıştır. Hesaplanmış tüm durumlardan ve R lerin üzerinden deneyisel potansiyel ortalamasının görelî sapması $\overline{\Delta V}$, Morse potansiyeli için %3.68, Pöschl-Teller için %3.48 ve Rydberg potansiyeli için %2.94 tür.

Bu potansiyellerin üç tane bulunmuş parametresi vardır. Smith vd., (1977), de gösterildiği gibi ortalama sapma $\overline{\Delta V}$, RKR deneyisel değerinden beş parametrelî model potansiyeller için daha da küçültülebilir. Bu değer Hilburn ve Hirschfelder (1941)'in potansiyeli için %1.51 ve Lippincott (Lippincott, 1953; Lippincott ve Steele, 1961) potansiyeli için %2.17 dir.

Kratzer Potansiyeli bu kısımda bahsedeceğimiz dördüncü tip potansiyeldir. Kratzer, çift atomlu moleküllerin titreşim ve dönme enerji seviyelerini tanımlamak için 1920 yılında (modern kuantum mekaniğinin keşfedilmesinden 5 yıl önce) bu potansiyeli önermiştir (Flügge, 1971; Rashev ve Moule, 2003).

$$V(x) = -\frac{a}{x+x_0} + \frac{b}{(x+x_0)^2} \quad (2.21)$$

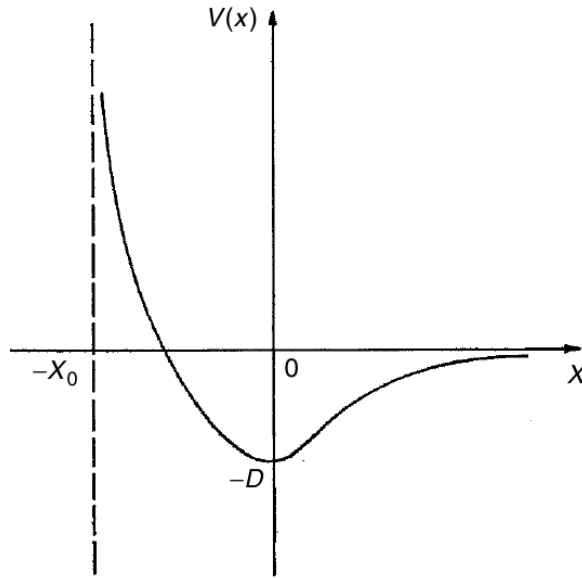
Burada x_0 serbest bir parametre değildir, a ve b ile $x_0 = \frac{2b}{a}$ şeklinde ifade edilir. Kratzer potansiyeli $x=0$ da $V(0) = -a^2/4b = -D$ minimumuna sahip sahip iki parametrelî bir potansiyeldir. Denklem $x \rightarrow -x_0$ da ve $x \rightarrow \infty$ da sıfıra yakınsar (Şekil 2.8). Yukarıda tartışılan potansiyelleri karşılaştırmak amacıyla Şekil 2.8 deki eğri x-ekseni yönünde x_0 kadar kaydırılmıştır. Bundan dolayı $R = x + x_0$ gibi yeni bir koordinat gösterilmiştir, böylece $V(R=0) \equiv V(x=-x_0) = \infty$ ve $V(R=x_0) \equiv V(x=0) = -D$. $R = x_0$ noktası R_m olarak ifade edilip, minimuma karşılık gelmektedir.

$$x = R - R_m$$

ve Kratzer potansiyelinin seri açılımı şöyledir.

$$V(R) = -D + \frac{1}{2} w_k^2 (R - R_m)^2 + c_3 (R - R_m)^3 + c_4 (R - R_m)^4 + \dots \quad (2.22)$$

Bu denklemde $D = a^2/4b$ ve diğer sabitler, a ve b parametrelerinin fonksiyonlarıdır.



Şekil 2.8 Kratzer Potansiyeli.

Schrödinger denklemi kratzer potansiyeli ile Morse, Rydberg ve Pöschl-Teller potansiyelleri ile olduğu gibi analitik olarak çözülebilir. İlk çözüm Fues (1929) tarafından Schrödinger'in kendi denklemini üretmesinden hemen sonra türetilmiştir (Flügge (1971)'de de görülebilir). Anharmonik osilator kuantum mekaniğinde iyi bilinen bir problemdir. Enerji seviyeleri için genel çözüm aşağıdaki gibi gösterilebilir (Rashev ve Moule, 2003).

$$E_v = D' \left[1 - \frac{1}{1 + 2fv + f^2 v^2} \right] \quad (2.23)$$

Burada $D' = 4b^2 D / (D + 2b)^2$ ve $f = 2D / (D + 2b)$.

Denklem (2.23) deki Taylor açılımı v 'nin keyfi büyük kuvvetlerini içerir, hâlbuki anharmonik Morse potansiyelinde sadece kuadratik terimler yüksektir (denklem 2.18). (Denklem 2.23 ve 2.18 deki farklı işaretlere sebep olan, Kratzer ve Morse potansiyellerinin tanımındaki farklı işaretlerdir.)

Kratzer potansiyelinin bu özelliği Rushev ve Moule (2003) tarafından, değiştirilmiş Kratzer potansiyeline uygulanmıştır. Bu potansiyel, ayrılma eşiğine kadar, çok yüksek titreşim uyarılma enerjilerinde verilen bir elektronik durumda çok atomlu moleküllerin titreşim seviyelerinin yoğunluğunu tahmin etmek amacıyla kullanılmıştır.

Kratzer potansiyeli, kuantum mekaniğinin ilk zamanlarında büyük bir rol oynamıştır. Daha sonra Morse potansiyeli Kratzer potansiyelini geri planda bırakmıştır ve Morse potansiyelinin daha fiziksel olduğu ve daha geniş alanlarda kullanılacağı düşünülmüştür. Bu çalışma

(Rashev ve Moule, 2003) Kratzer potansiyelinin yararlı yönlerine ışık tutmuştur.

2.1.5.1 Dunham Açılımı ve Türevleri

Dunham (1932), dönen bir titreştirici düşünerek şu sonuca ulaşmıştır: Morse potansiyeli saf titreşim terimlerini yeterince iyi anlatmasına rağmen dönme terimleri ile ilgili olan kısım iyi olmaktan uzaktı. O da R_m denge noktası etrafında potansiyel fonksiyonunu Taylor serisine açmıştır. Dunham potansiyeli şu şekilde ifade edilebilir.

$$V(R) = a_0 \left(\frac{R - R_m}{R_m} \right)^2 \left[1 + \sum_n a_n \left(\frac{R - R_m}{R_m} \right)^n \right] \quad (2.24)$$

Orijinal makalesinde (Dunham, 1932), Dunham, yarı klasik yaklaşım açısından, enerji seviyeleri ile açılım sabitleri arasındaki ilişkiyi bulmuştur. Dunham açılımı sonsuz sayıdaki parametrelerden dolayı büyük bir esnekliğe sahiptir ancak, açık olduğu gibi, Dunham açılımı $R > 2R_m$ lerde ıraksar.

Simons vd. (1973), Dunham açılımını (2.24) denklemindeki açılım parametresi $(R - R_m)/R_m$ yerine $(R - R_m)/R$ yi kullanarak değişimi önermişlerdir. Simons-Parr-Finlan (SPF) potansiyeli şöyle yazılabilir.

$$V(R) = b_0 \left(\frac{R - R_m}{R_m} \right)^2 \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \left(\frac{R - R_m}{R} \right)^n \right] \quad (2.25)$$

SPF potansiyeli deneysel veri işlemede başarıyla kullanılmıştır.

Daha ileri genelleştirmeler Thakkar (1975), tarafından önerilmiştir. Thakkar potansiyeli;

$$V(R) = e_0(p) \lambda^2 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} e_n(p) \lambda^n \right) \quad (2.26)$$

Burada

$$\lambda(R, p) = \operatorname{sgn}(p) \left[1 - \left(\frac{R_m}{R} \right)^p \right], \operatorname{sgn}(p) = \begin{cases} 1 & p > 0 \\ -1 & p < 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

p, sıfırdan farklı bir gerçel sayıdır. Eğer $p=-1$ ise Thakkar potansiyeli Dunham'ınkine döner,

$p=1$ olduğunda ise SPF potansiyeline döner. Fakat bu Thakkar potansiyelinin tüm özel durumlarının bittiği anlamına gelmez. Eğer $e_n(p) = 0$ ise, tüm $n \geq 1$ için şu hale indirgenir.

$$V(R) = e_0(p) + e_0(p) \left[\left(\frac{R_m}{R} \right)^{2p} - 2 \left(\frac{R_m}{R} \right)^p \right] \quad (2.28)$$

(2.28) denkleminde $p=1$ alınması bizi Kratzer potansiyeline götürür ve $p=6$ alındığında Lennard-Jones (12-6) potansiyeline benzer hale gelir.

Thakkar (1975), p 'nin seçimi için en iyi ölçütlerden bazılarını formüle etmiştir. Çift atomlu potansiyel eğrilerinin davranışının anlaşılması için Thakkar açılımının kullanılması (Goble ve Winn, 1979,1981; Kryachko ve Koga, 1985), referanslarında verilmiştir.

2.1.6 İzotropik Olmayan Potansiyeller

2.1.6.1 Keesom Potansiyeli

Bu potansiyel çok küçük aralıktaki itici kuvvetlere sahip ve dipol-dipol kanunu ile etkileşen sistemler için uygundur. Şu şekilde yazılır (Keesom, 1912; Hirschfelder vd., 1954).

$$V(R, \theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) = \begin{cases} \infty & R < \sigma \\ -\frac{d_a d_b}{R^3} g(\theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) & R \geq \sigma \end{cases} \quad (2.29)$$

Burada g fonksiyonu dipollerin görelî durumuna bağlıdır. Küresel koordinatlarda

$$g(\theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) = 2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\xi_a - \xi_b) \quad (2.30)$$

şeklinde gösterilir.

Aslında Keesom potansiyeli kalıcı dipol momente sahip iki sert kabuklu kürenin etkileşmesine karşılık gelir.

Keesom potansiyeli ikinci virial sabitinin hesaplanmasında kullanılan ilk potansiyellerden biridir (Keesom, 1912).

2.1.6.2 Stockmayer Potansiyeli

Bu potansiyel 1941 yılında Stockmayer (1941), tarafından büyük dipol momente sahip polar moleküllerin (örneğin amonyak veya su) etkileşmesini tarif etmek amacıyla önerilmiştir. Bu

potansiyel Lennard-Jones (12-6) potansiyelinin üst üste binmesini ve iki dipolün etkileşme potansiyelini tarif eder.

$$V(R, \theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] - \frac{d_a d_b}{R^3} g(\theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) \quad (2.31)$$

Burada g fonksiyonu (2.30) denkleminde gösterilmiştir.

Stockmayer potansiyeli, polar moleküller arasındaki (bu mesafelerde dipol-kuadrupol ve yüksek dereceli multipol-multipol etkileşmeler önemlidir) etkileşmeyi yeteri kadar iyi tanımlar. Bu potansiyel ikinci ve üçüncü virial sabitlerini hesaplamada kullanılır.

2.1.6.3 Atom-Lineer Molekül Etkileşme Potansiyeli

Keyfi yerleştirilmiş izotropik olmayan sistemlerin etkileşmesi tek bir model potansiyel ile anlatılamaz. Fakat basit sistemler için, örneğin atom-çift atom'lu moleküllerde bu mümkündür. Böyle sistemler için potansiyeller R mesafesine ve polar açı θ ya bağlıdır (notasyon için Şekil 2.9'a bakınız.). Genel olarak $V(R, \theta)$ potansiyeli şu şekilde seri açılabilir.

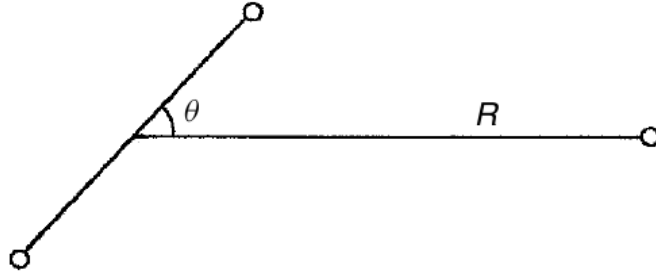
$$V(R, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} V_n(R) P_n(\cos \theta) \quad (2.32)$$

Burada $P_n(\cos \theta)$, Legendre polinomudur. Homonükleer moleküller durumunda (2.32) denklemini açarsak sadece n'nin çift değerleri kalır. H_2 'nin asal gazlarla etkileşmesi teorik ve deneysel olarak belki de en çok çalışılan konudur. H_2 -asal gaz atom karışımlarının kızılötesi spektrumunun analizi potansiyelin izotropik olmayan doğasını (dönmeler yoktur) ortaya çıkarır, (Le Roy ve van Kranendonk, 1974; Duncker ve Gordon, 1978) referanslarına göre (2.32) deki açılımın sadece iki terimini seçmek yeterli olur.

$$V(R, \theta) = V_0(R) + V_2(R) P_2(\cos \theta) \quad (2.33)$$

Bu denklem deneysel verileri yeterince açıklar. (2.33) denklemindeki açısal bağımlılık

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \text{ Legendre polinomu ile açıklanır.}$$



Şekil 2.9 Atom-Lineer molekül.

Lennard-Jones, Buckingham-Corner ve daha esnek olan Morse-Spline-van Der Waals (MSV) potansiyeli $V_0(R)$ ve $V_2(R)$ olarak kullanılmıştır. $V_2(r)$ potansiyeli itici ve çekici terimler için genelde farklı olan izotropik olmayan sabitler içerir.

Örneğin izotropik olmayan Lennard-Jones tipi potansiyel $H_2 - He$ etkileşmesini göstermek için (Foster ve Rugheimer, 1972) nolu referansta kullanılmıştır ve şöyledir.

$$V(r, \theta) = \epsilon \left\{ \left[\left(\frac{R_m}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right] + \left[\alpha_s \left(\frac{R_m}{R} \right)^{12} - 2\alpha_1 \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \right\} \quad (2.34)$$

α_s ve α_1 sabitleri, sırasıyla itici ve çekici terimlere izotropik olmayan bileşenlerin bağlı katkısını karakterize eder. Şunu da unutmamak gerekir ki eğer R_m yerine $2^{1/6}\sigma$ koyulursa (2.34) daki Lennard-Jones potansiyeli (2.5) denkleminde benzer.

Pack (1978) izotropik olmayan Lennard-Jones potansiyelinin bir türevini önermiştir. İtici ve çekici terimler için izotropik olmayan çarpımlar önermek yerine Pack, Lennard-Jones potansiyelinin her iki parametresinin de izotropik olmamasını seçmiştir.

$$V(r, \theta) = \epsilon(\theta) \left\{ \left[\frac{R_m(\theta)}{R} \right]^{12} - 2 \left[\frac{R_m(\theta)}{R} \right]^6 \right\} \quad (2.35)$$

$$\epsilon(\theta) = \bar{\epsilon} [1 + a P_2(\cos \theta)], R_m(\theta) = \bar{R}_m [1 + b P_2(\cos \theta)]$$

(2.35) potansiyeli (2.34) gibi dört parametre içerir. b'deki küçük bir değişim (2.35) potansiyelini oldukça etkiler. İzotropik olmayan potansiyelle sahip sistemlere, örneğin atom-lineer üç atomlu molekül ($Ar - CO_2$), uygulanabilir (Pack, 1978).

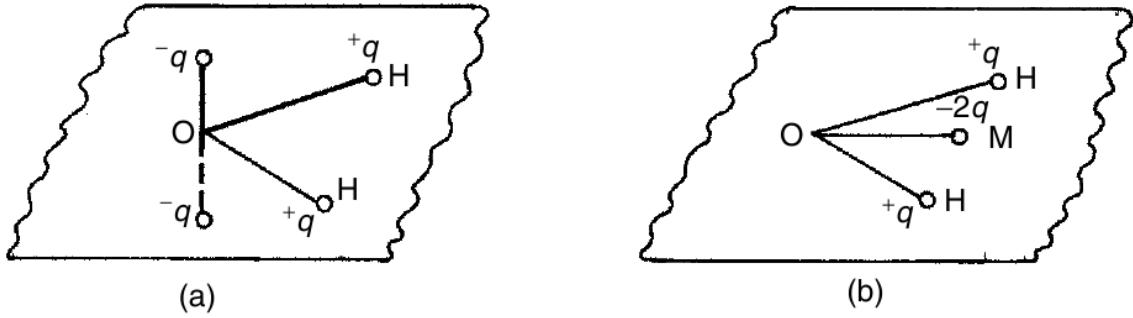
2.1.6.4 Su ve Sulu Sistemlerde Uygulanan Model Potansiyeller

Su için olan en eski potansiyel modellerinden biri de Rowlinson potansiyelidir. Rowlinson

(1951), $(H_2O)_2$ için bir potansiyel modeli öne sürmüştür. Bu potansiyel iki kısma sahiptir ve iki kısım da izotropik değildir. İlk kısım Lennard-Jones (12-6) potansiyeli, ikinci kısım ise noktasal yüklerin coulomb etkileşmesi formundadır.

$$V(R, \Omega_1, \Omega_2) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{q_\alpha q_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.36)$$

Burada R , oksijen atomları arasındaki mesafedir. $R_{\alpha\beta}$, α ve β noktasal yükler arasındaki mesafedir. Ω_1 ve Ω_2 Euler açılarıdır. Bu açılar su moleküllerinin uzaydaki yönelimlerini belirler. Parametreler (2.36) deki son terimin dipol ve kuadrupol bileşenlerine ayrılması sonucu, buz örgünün geometrisi ve enerji değerlerinin tutturulması ile bulunmuştur. Bulunan en iyi değerler şöyledir: artı yükler, $q=0.32a.u.$, hidrojen atomları üzerindedir ve birbirine eşit iki eksi yük, $-q$, H_2O düzlemine dik oksijen atomundan geçen düz çizgi üzerindedir. Oksijen atomunun her iki tarafında ve $0.5 A^0$ uzaklığındadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Noktasal yük modeli (a) Rowlinson potansiyeli (b) PIP4P potansiyeli.

Su molekülleri birbirine yaklaşıırken su-su etkileşmesini tanımlamak için, Ben-Naim ve Stillinger (BNS) (1972) Rowlinson potansiyelini değiştirmişlerdir. BNS potansiyeli (2.36) denklemi şeklindedir fakat coulomb terimi çarpanı şöyledir.

$$f(R) = \begin{cases} 0 & 0 < R < R_1 \\ (R - R_1)^2 \frac{(3R_2 - R_1 - 2R)}{(R_2 - R_1)^3} & R_1 \leq R < R_2 \\ 1 & R_2 \leq R \end{cases} \quad (2.37)$$

0'da $R < R_1$ 'den, $R > R_2$ 'ye kadar coulomb toplamında düzgün bir geçiş sağlar ($R_1 = 2.0379 A^0$ ve $R_2 = 3.1877 A^0$). 1972 yılında Stillinger (1972), BNS potansiyelinin parametrelerini değiştirmiştir. Dönüştürülmüş BNS potansiyeli literatürde ST2 potansiyeli

olarak adlandırılır.

Bu potansiyeller basit analitik formlarından dolayı, sıvı suyun yapısının Monte-Carlo simülasyonunda çokça kullanılmıştır (Watts ve McGee, 1976; Rahman ve Stillinger, 1972; Watts, 1974). Rowlinson potansiyeli $R > 2.4\sigma$ 'a kadar uygulanmıştır, daha küçük R değerlerinde katı-küre ile yer değiştirilir. Rowlinson ve BNS potansiyellerinin parametreleri (Watts, 1974)' te verilmiştir.

Daha sonra TIP4P potansiyeli, Jorgensen vd. (1983) tarafından önerilmiştir ve su sistemlerinde genişçe kullanılmıştır. TIP4P potansiyeli transfer edilebilir moleküller arası potansiyel fonksiyonlarının (TIPS) kümelerinin değiştirilmesidir ve Jorgensen tarafından türetilmiştir. Yukarıda tartışılan diğer tüm potansiyellerle beraber TIP4P potansiyeli tüm monomer çiftleri için denklem (2.36) in analitik formuna sahiptir. Burada Lennard-Jones potansiyeli oksijenler arası etkileşmeyi, coulomb etkileşmesi de tüm molekül çiftleri arasındaki etkileşmeyi gösterir. 3 tane noktasal yük içerir: İki tane birbirine eşit $+q$ yükü hidrojen atomları üzerinde ve bir eksi yük $-2q$ HOH açıları arasında bir noktadadır (Şekil 2.10(b)). Monomer geometrisi sabitlenmiştir.

Şunu da vurgulamak gerekirse, yukarıda bahsedilen tüm su-su potansiyelleri noktasal yüklerin katı geometrisine dayalıdır. Stillinger ve David (1978) ve Stillinger (1979), tarafından önerilen polarizasyon modelindeki polarizasyon terimi çiftli atom-atom potansiyeline eklenmiştir.

$$V^{SD} = \sum_{a < b} V_{ab} + V_{pol} \quad (2.38)$$

Denklem (2.38) nın ilk terimi tüm HH, HO ve OO çiftleri üzerinden alınan toplamdır. 2.terim matematiksel olarak toplanamayan noktasal yüklerin etkisi ve her oksijen atomunun indüklenmiş dipol momentleriyle multipol momentleridir.

Klasik elektrostatiğe göre, i.atomdaki indüklenmiş dipol moment onun polarize olabilirliği α_0 , ve dış elektrik alanı E_i , tarafından tanımlanır. Böyle bir atomda elektrik alanla doğru orantılı tepkide bulunur.

$$\mu_i = \alpha_0 E_i \quad (2.39)$$

Elektrik alanı oluşturan dış kaynaklar, q_i gibi noktasal yükler olabildiği gibi atomik veya moleküler multipol momentler (indüklenmiş dipol momentler de dâhil olmak üzere) olabilir.

Yaklaşık olarak indüklenmiş dipol momentler sadece noktasal yükler tarafından oluşturulduğundan aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$V_{pol} = \sum_{i < j} \frac{q_i(\mu_i \cdot R_{ij})}{R_{ij}^3} [1 - L(R_{ij})] \quad (2.40)$$

$L(R_{ij})$ fonksiyonu, oksijen üzerindeki elektron yoğunluğunun yer değiştirmesini hesaplar. Oksijen çekirdeği etrafında sadece küçük mesafelerde sıfırdan farklıdır. Orijinal modelde (Stillinger ve David, 1978) yükler sadece atomlarda yer almaktadır ve $q_H = 1e$ ve $q_O = -2e$ kullanılmaktadır.

Polarizasyon modelinin ayrıntılarına (Ahlström vd., 1989; Niesar vd., 1989; Niesar vd., 1990; Corongiu, 1992; Bernardo vd., 1994; Kusalik vd., 1995; Svishchev vd., 1996) referanslarında değinilmiştir.

2.1.7 Perdelenmiş Coulomb Potansiyeli

Bu bölümde kısa atom-atom mesafelerinde uygulanabilir bazı model potansiyeller bulunmaktadır. Saçılma süreçlerinde bu mesafeler önemlidir. Yüksek enerji atom-molekül çarpışma fiziği çok kısa mesafelerde (A^0 'dan daha küçük) etkileşme potansiyelinin itici kısmı ile tanımlanmaktadır. Bu durumda çekirdeğin doğrudan coulomb itmesi, elektronik kabuğun perdelenmesi sonucu oluşan düzeltme ile baskın katkı yapar. Perdelenmiş coulomb potansiyelinin genel hali şöyledir,

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} f(R) \quad (2.41)$$

burada Z_1e ve Z_2e etkileşen çekirdeklerin yükleridir ve $f(R)$ perdeleme fonksiyonudur ve $f(0) = 1$ ve $f(\infty) = 0$ sınır şartlarını sağlar.

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

$$f(R) = e^{-R/a} \quad (2.42)$$

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

$$a = \frac{a_0}{\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.43)$$

Bohr potansiyeli, mesafeler çok hızlı arttıkça, azalır ve yaklaşık $10 A^0$ gibi bir mesafede güvenilir olmaz. Bu gerçek onun ancak yüksek enerji çarpışmalarında ($E \geq 100 keV$) kullanılması ile sınırlandırır.

Brinkman (1954) perdeleme fonksiyonunu şöyle önermiştir.

$$f(R) = \frac{a_1^2 e^{-R/a_2} - a_2^2 e^{-R/a_1}}{a_1^2 - a_2^2} \quad (2.44)$$

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

$$f(R) = (1 - R/2a) e^{-R/a} \quad (2.45)$$

Eğer $R \ll a$ ise denklem (2.45) Bohr fonksiyonuna dönüşür. Brinkman potansiyeli Bohr potansiyelinden çok daha hızlı düşer ve $R > 2a$ da bile çekici olur. Ancak bu mesafelerde perdelenmiş coulomb gerçek fiziksel olayı tarif edemez ve değiş-tokuş ve diğer atomlar arası etkileşme tipleri de hesaba katılmalıdır.

2.1.8 Born-Mayer Potansiyeli

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

$$V(R) = A \exp[-BR] \quad (2.46)$$

Küçük mesafelerde ($R=0$ 'da (2.46) potansiyeli sonlu olacağından çok da küçük olamaz.) Born-Mayer potansiyeli itmeyi doğru tanımlar (aslında kapalı elektron kabuk sistemler için doğrudur.).Basitliğinden dolayı, bu potansiyel kristal özelliklerini, elastik sabitleri gibi, bulmada kullanılır.

Born-Mayer potansiyelinin değiştirilmiş şekli, Hungtington (1958) tarafından önerilmiştir ve kristal yapı çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır. Bu potansiyel örgü içerisindeki en yakın

komşu uzaklığı olan denge mesafesini içerir.

$$V(R) = A' \exp[-\beta (R - R_0)/R_0] \quad (2.47)$$

2.2 Parametre Hesabı Yöntemleri

2.2.1 Dört Parametre (a_0, E_c, B_0, B_0') İle Parametre Hesabı

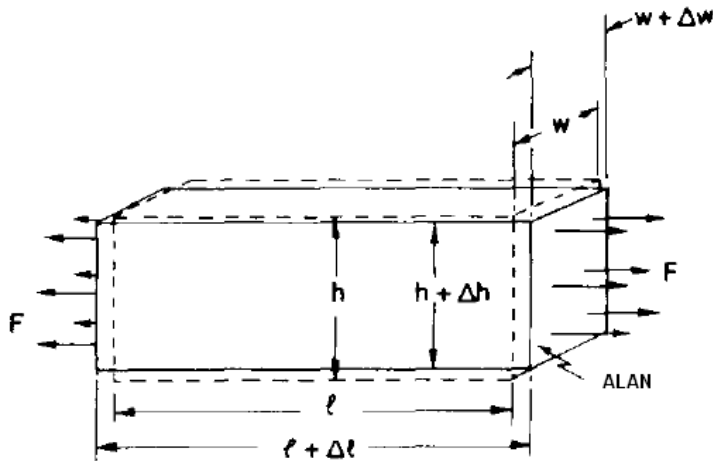
Bu bölümde sırasıyla Young modülü ve Poisson oranı yardımıyla Bulk modülünün bulunmasını inceleyeceğiz. Bunun ardından denge halindeki kristale hidrostatik basınç uygulayarak dört parametrelili durum denklemini çıkaracağız.

2.2.1.1 Hooke Kanunu

Bir cismin üzerine itme uygulayınca cisim deformasyona uğrar. Eğer kuvvet yeterince küçükse cisim üzerindeki çeşitli noktaların görelî yerdeğıştirmeleri kuvvetle doğru orantılıdır ve biz de buna elastik davranış diyoruz. Örneğın dikdörtgen prizma şeklinde bir bloğı göz önüne alalım. Bu bloğın boyu l , genişliğı w ve yüksekliğı de h olsun (Şekil 2.11). Eğer uçlarından F kuvveti ile çekersek, uzunluk Δl kadar artar. Burada biz uzamanın orijinal boya oranının çok küçük olduğunu kabul ediyoruz. Birçok cisim için deneyler

$$F \sim \Delta l \quad (2.48)$$

olduğünü göstermişlerdir. Bu ilişki Hooke Kanunu olarak bilinir.



Şekil 2.11 Düzgün bir gerilim altında bir bloğın uzaması.

Bir cisimle ilgili karakteristik özellikler bulmak istersek, $\Delta l/l$ oranını kullanabiliriz. Bu oran

kuvvet ile doğru orantılıdır fakat l 'den bağımsızdır.

$$F \sim \frac{\Delta l}{l} \quad (2.49)$$

Burada F kuvveti bloğun alanına bağlıdır. İki bloğu yan yana koyduğumuzu farz edelim. Δl gerilmesi için her bir bloğa F kuvveti uygulayalım. Uzamaya karşılık gelen kuvvet bloğun A alanıyla orantılı olmalıdır. Cismin boyutlarından bağımsız orantı sabiti ile ilgili bir kanun yazmak için dikdörtgen bir blok için Hooke kanunu,

$$F = YA \frac{\Delta l}{l} \quad (2.50)$$

Y sabiti cismin doğasına bağlıdır ve Young Modülü olarak bilinir.

Birim alan başına düşen kuvvete stres denir ve birim uzunluktaki artışa (kesirsel artış) uzama denir. (2.50) denklemi şöyle yazılabilir.

$$\frac{F}{A} = Y \frac{\Delta l}{l} \quad (2.51)$$

Stres=Young Modülü× Uzama

Hooke kanununun bir başka yönü ise; bir bloğu bir yönde çekerseniz, çekmeye dik yönlü bir daralma meydana gelir. Genişlikteki daralma w genişliği ve $\Delta l/l$ oranı ile orantılıdır. Yanlardaki daralma hem yükseklik hem de genişlik için benzer orandadır ve

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta h}{h} = -\sigma \frac{\Delta l}{l} \quad (2.52)$$

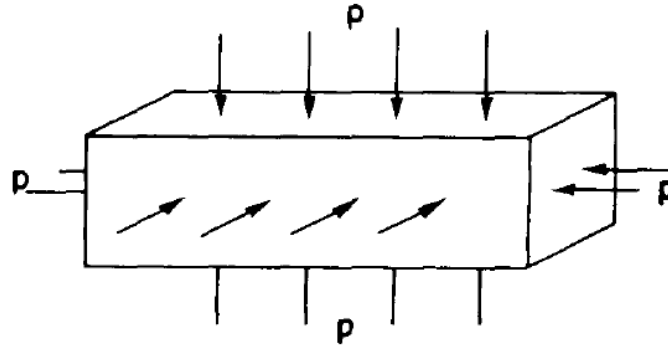
olarak yazılır. Burada σ cismin başka bir özelliği olan Poisson oranı adını alır. İşareti her zaman pozitifdir ve $\frac{1}{2}$ den küçük bir rakamdır.

Y ve σ sabitleri, homojen izotropik(kristal olmayan) cisimlerin elastik özelliklerini tamamen anlatır. Kristallerde çekmeler ve daralmalar farklı yönlerde farklı büyüklükte olabilirler böylece birçok elastik sabiti daha mevcut olması gerekir. Burada homojen izotropik cisimleri ele alıyoruz. Böyle cisimlerin özellikleri sadece Y ve σ tarafından tanımlanabilir.

2.2.1.2 Bulk Modülü

Dikdörtgen bir bloğun hidrostatik basınç altındaki davranışını inceleyelim. Su dolu bir tankın

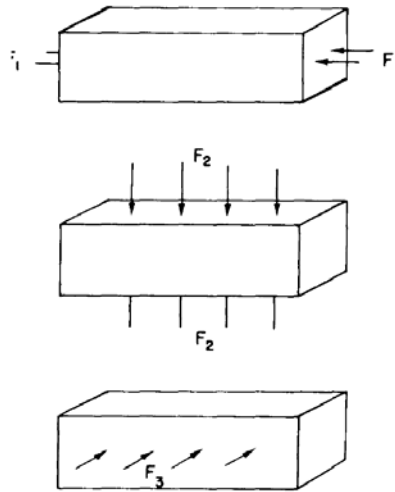
içine bloğumuzu koyarsak, tüm yüzeylerine içeriye doğru alanı ile orantılı bir kuvvet etkir.



Şekil 2.12 Hidrostatik basınç altında bulunan bir blok.

Hidrostatik basınç düzgün dağıldığı için, stres(birim alan başına düşen kuvvet) her yüzde aynıdır. İlk olarak boyca değişimi inceleyelim. Hidrostatik basınç 3 tane boyca değişimin süperpozisyonu olarak düşünülebilir.

İlk olarak, bloğun uçlarını p basıncı ile itersek sıkıştırma sonucu uzama P/Y dir ve negatiftir.



Şekil 2.13 Hidrostatik basınç, üç tane boyca sıkıştırmanın süperpozisyonudur.

$$\frac{\Delta l_1}{l} = - \frac{P}{Y} \quad (2.53)$$

Burada Y young modülüdür. Eğer bloğun iki yüzüne p basıncı uygularsak, sıkıştırma sonucu uzama miktarı P/Y olur ancak bu sefer biz boyca uzama isteriz. $-\sigma$ ile çarpılan yandan uzama sonucu

$$\frac{\Delta w}{w} = - \frac{P}{Y} \quad (2.54)$$

böylece

$$\frac{\Delta l_2}{l} = +\sigma \frac{P}{Y} \quad (2.55)$$

Bloğun tepesinden de bastırırsak, sıkıştırma sonucu uzama miktarı P/Y ve buna karşılık gelen

yanlardan uzama miktarı $-\sigma \frac{P}{Y}$ olur böylece

$$\frac{\Delta l_3}{l} = +\sigma \frac{P}{Y} \quad (2.56)$$

Bu üç durum sonucu

$$\Delta l = \Delta l_1 + \Delta l_2 + \Delta l_3 \quad (2.57)$$

$$\frac{\Delta l}{l} = -\frac{P}{Y}(1 - 2\sigma) \quad (2.58)$$

Bu problem üç boyutta simetrik olduğundan

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta h}{h} = -\frac{P}{Y}(1 - 2\sigma) \quad (2.59)$$

Hidrostatik basınç altında hacimdeki değişme, $V = lwh$ alınırsa, küçük değişimler sonucu,

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta w}{w} + \frac{\Delta h}{h}$$

(2.58) ve (2.59) denklemleri sonucu

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{3P}{Y}(1 - 2\sigma) \quad (2.60)$$

$\Delta V/V$ değişimine genelde hacimce uzama denir.

$$P = -K \frac{\Delta V}{V} \quad (2.61)$$

Hacimce stres P , hacimce uzamayla orantılıdır (Burada Hooke kanunu yine geçerlidir), $-K$ sabitine bulk modülü denir ve diğer sabitlere şu denklem ile bağlıdır.

$$K = \frac{Y}{3(1 - 2\sigma)} \quad (2.62)$$

2.2.1.3 Katıların Dört Parametrelili Durum Denklemi

Durum denkleminin (Equation of State EOS) temel ve uygulamalı fizikte önemli yeri vardır. Katılal Teorisinin doğasına ışık tutar ve katıların bazı önemli özelliklerini bulmaya yardımcı olur. Genel olarak, üç adet yarıdeneysel, analitik durum denklemi vardır. Mesela, Murnaghan, Birch, ve Rose veya Vinet denklemleridir (Murnaghan, 1951; Birch, 1952; Rose vd., 1984; Vinet vd., 1989). Vinet denklemi, Rose denkleminin bir yaklaşımı sayılabilir, tüm katılar için evrensel bir denklemdir ve birçok katı malzemeye uygulanabilir (Chen ve Chen, 1991). Deneysel gözlemlerle karşılaştırıldığında: Vinet veya Rose denkleminde bulunan izotermal bulk modülünün basınca göre türevinden büyük farklılık gösterir (Kumar ve Dass, 1990). Bu durum bize durum denkleminin geliştirilmesi gerektiğini söyler. Rose yaklaşımındaki dört parametrelili durum denklemi denge hacmi, bağlanma enerjisi, izotermal bulk modülü ve bunun basınca göre birinci türevi cinsinden ifadesi yapılabilir.

Dört parametrelili durum denkleminin tam ifadesi, P-V ilişkisi şöyledir:

$$P(V) = 3B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \times \left\{ 1 + \left[\frac{3(B'_0 - 1)}{2} - \sqrt{\frac{9B_0 V_0}{E_C}} \right] \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] + \left[\left(\frac{B'_0 - 1}{2} \sqrt{\frac{9B_0 V_0}{E_C}} - \frac{3B_0 V_0}{E_C} \right) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right]^2 \right] \right\} \times \exp \left\{ \sqrt{\frac{9B_0 V_0}{E_C}} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\} \quad (2.63)$$

Burada B_0 ve B'_0 sırasıyla, sıfır basınçta izotermal bulk modülü ve onun birinci türevidir. V_0 ve E_C sırasıyla, atomik hacim ve bağlanma enerjisidir. (2.63) denklemini integre ederek

$\int_{\infty}^V -P(u)du$ ile bir katının E-V ilişkisi bulunabilir.

$$E(V) = -E_C \left[1 + \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_C}} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} - 1 \right] + \left[2(B_0' - 1) \sqrt{\frac{E_C}{9B_0V_0}} - \frac{1}{3} \right] \times \left\{ \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_C}} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} - 1 \right] \right\}^3 \right] \quad (2.64)$$

$$\times \exp \left\{ - \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_C}} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} - 1 \right] \right\}$$

Burada $E(V)$ toplam enerjidir (yani bağlanma enerjisidir). Denklem (2.63) ve denklem (2.69)' i daha sade yazabilmek için

$$\tilde{a} = \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_C}} (x - 1) \quad (2.65)$$

Burada $x = (V/V_0)^{1/3}$ lineer sıkıştırma oranıdır. İlk boyutsuz indirgenmiş η parametresi şöyle tanımlanır:

$$\eta = \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_C}} \quad (2.66)$$

$\tilde{a}$ ölçü uzunluğu daha basit bir formda

$$\tilde{a} = \eta (x - 1) \quad (2.67)$$

İkinci boyutsuz indirgenmiş δ parametresi

$$\delta = \frac{B_0' - 1}{2\eta} - \frac{1}{3} \quad (2.68)$$

Buna göre dört parametrelili durum denklemi (EOS) yani denklem (2.63) ve denklem (2.64) şöyle ifade edilebilir

$$P = \frac{3B_0(1-x)}{x^2} (1 - 3\delta\tilde{a} + \delta\tilde{a}^2) e^{-\tilde{a}} \quad (2.69)$$

$$E = -E_C (1 + \tilde{a} + \delta\tilde{a}^3) e^{-\tilde{a}} \quad (2.70)$$

Basınç altında bulunan katının davranışı doğrudan η ve δ tarafından belirlenir. (2.66), (2.68) ve (2.69) denklemlerinden yola çıkarak $B(V) = -V \partial P / \partial V|_T$ ve $B'(V) = \partial B / \partial P|_T$, böylece

$$B(V_0) = B_0 \text{ ve } B'_0 = B'(V_0) \text{ in}$$

$$B'_0 = B'(V_0) = 1 + \frac{2 + 6\delta}{3}\eta \quad (2.71)$$

olduğu bulunabilir. Aslında (2.71) denklemi (2.68) denkleminin bir başka şekilde yazılmış halidir. δ sırasıyla 0.05 ve 0 a eşittir, böylece (2.69) ve (2.70) denklemleri Rose ve Vinet denklemlerine dönüşür.

$$\text{Rose denklemi: } E = -E_C(1 + \tilde{a} + 0.05\tilde{a}^3)e^{-\tilde{a}} \quad (2.72)$$

$$P = \frac{3B_0(1-x)}{x^2}(1 - 0.15\tilde{a} + 0.05\tilde{a}^2)e^{-\tilde{a}} \quad (2.73)$$

$$\text{Vinet denklemi: } E = -E_C(1 + \tilde{a})e^{-\tilde{a}} \quad (2.74)$$

$$P = \frac{3B_0(1-x)}{x^2}e^{-\tilde{a}} \quad (2.75)$$

2.2.2 Elastik Modülleri (C_{11}, C_{12}, C_{44}) Yardımıyla Parametre Hesabı

Bu bölümde Hooke kanunu bölümünde kullandığımız notasyona devam ederek uzama uygulanan cisim için genel bir ifade çıkaracağız. Bunun sonucu olarak kullanacağımız üç farklı elastik modülünün hesabını yapacağız.

2.2.2.1 Uzama Tensörü

Genel anlamıyla, elastik bir cismin şekli üzerinde değişiklik meydana geldiğinde ne olacağına bir bakalım. Karmaşık olarak sağa sola kıvrılan ve ezilen bir jel içerisinde stres(gerilme) ve uzama şartlarını inceleyelim. Bunu yapabilmek için, elastik cisimdeki her noktanın yerel uzamasını tanımlayarak başlayalım. Hesabı yapabilmek için her nokta için 6 adet sayı belirleriz (simetrik tensör bileşenleridir). Bu konuda çokça bahsedilecek konu stres tensörü yanında uzama tensörüdür.

İlk önce, alacağımız cisim herhangi bir uzamaya uğramamış olacak. Uzama uygulandığında cisim içine konmuş küçük bir beneğin hareketini inceleyeceğiz. Şekil (2.14)' de görüldüğü gibi benek $\vec{r} = (x, y, z)$ koordinatlarındaki P noktasından, $\vec{r}' = (x', y', z')$ koordinatlarına sahip P' noktasına hareket eder. P den P' noktasına geçerken gösterilen yer değiştirme

vektörüne $\vec{u}$ denir.

$$\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r} \quad (2.76)$$

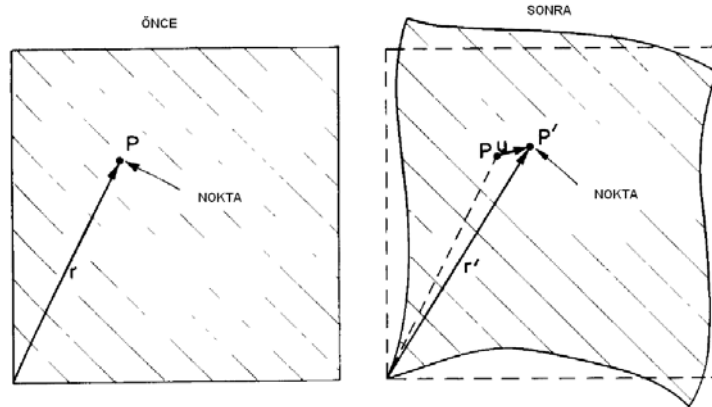
$\vec{u}$ yerdeğiştirmesi, P başlangıç noktasına bağlı olacağı için $\vec{u}$, $\vec{r}$ nin veya (x, y, z) nin vektör fonksiyonudur.

şimdi basit bir durumu inceleyelim ve uzamanın tüm cisim boyunca sabit kaldığını farz edelim (buna homojen uzama denir). Farz edelim ki bir blok cismimiz var ve onu düzgün olarak çektik. Onun bir yönde boyunu değiştirdiğimizi farz edelim (x-yönü olsun şekil (2.15)). Noktanın x noktasındaki u_x hareketi x ile orantılıdır.

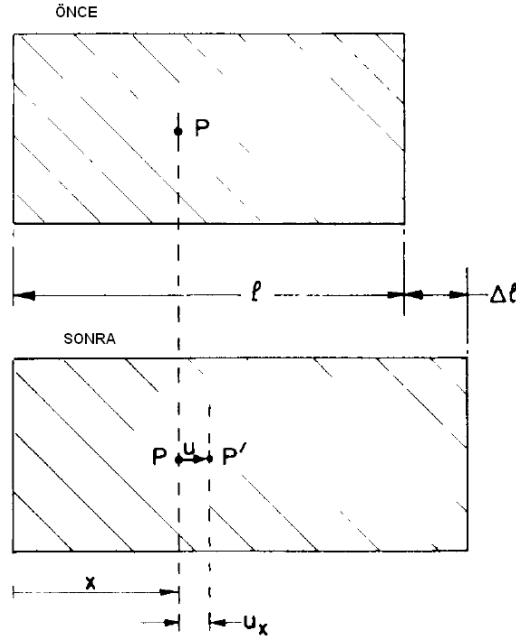
$$\frac{u_x}{x} = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.77)$$

u_x i řu şekilde yazabiliriz.

$$u_x = e_{xx} x \quad (2.78)$$



şekil 2.14 Uzamaya uğramamış bir bloktaki P noktasındaki bir nokta bloğun uzamaya uğraması sonucu P' noktasına gidiyor.



Şekil 2.15 Homojen germe tipi uzama.

e_{xx} orantı sabiti $\Delta l/l$ ile aynı şeydir.

Eğer uzama düzgün değilse, u_x ile x arasındaki ilişki konumdan konuma değişir. Genel olarak, e_{xx} , $\Delta l/l$ ile tanımlanır.

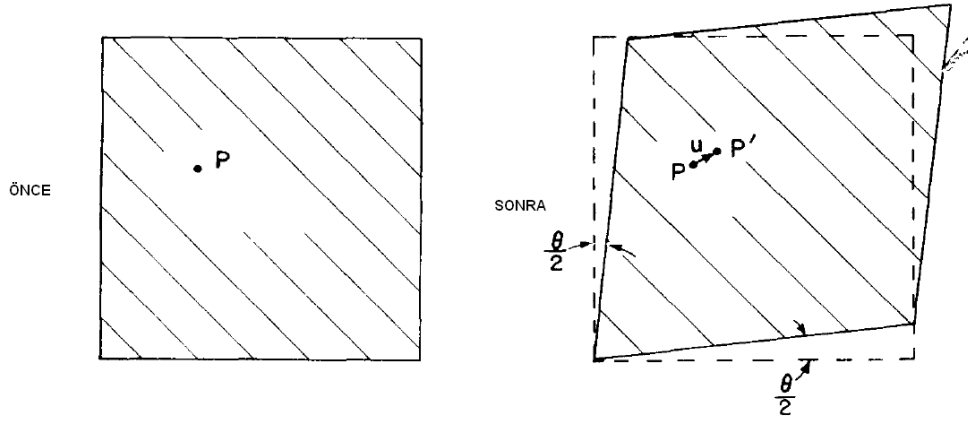
$$e_{xx} = \partial u_x / \partial x \quad (2.79)$$

Bu sayı; x, y ve z nin fonksiyonudur, jel boyunca x yönündeki çekme miktarını gösterir. Tabii ki y ve z yönündeki çekmeler de olur. Onları da şöyle tanımlayalım.

$$e_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} \quad (2.80)$$

$$e_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (2.81)$$

Aynı zamanda kesme tarzı uzamaları da tanımlayabiliriz. Bozulmamış küp şeklinde bir jel ele alalım. Jelin şeklini değiştirdiğimizde bu küp paralelograma dönüşür (Şekil 2.16). (Burada toplam kesme açısı θ yı iki eşit parçaya ayırdığımızı farz edelim ve uzama simetrisi x ve y' ye bağlıdır).



Şekil 2.16 Homojen kesme uzaması.

Bu şekilde uzamalarda x-yönündeki uzamalar y-koordinatı ile orantılıdır.

$$u_x = \frac{\theta}{2} y \quad (2.82)$$

Aynı zamanda x ile orantılı y-yönündeki hareketi

$$u_y = \frac{\theta}{2} x \quad (2.83)$$

Böylece kesme tipi uzamalar şöyle tanımlanabilir

$$u_x = e_{xy}y, u_y = e_{yx}x, e_{xy} = e_{yx} = \frac{\theta}{2} \quad (2.84)$$

Şimdi uzamalar homojen olmadığında genelleştirilmiş kesme uzamaları e_{xy} ve e_{yx} şöyle tanımlanabilir.

$$e_{xy} = \frac{\partial u_x}{\partial y}, e_{yx} = \frac{\partial u_y}{\partial x} \quad (2.85)$$

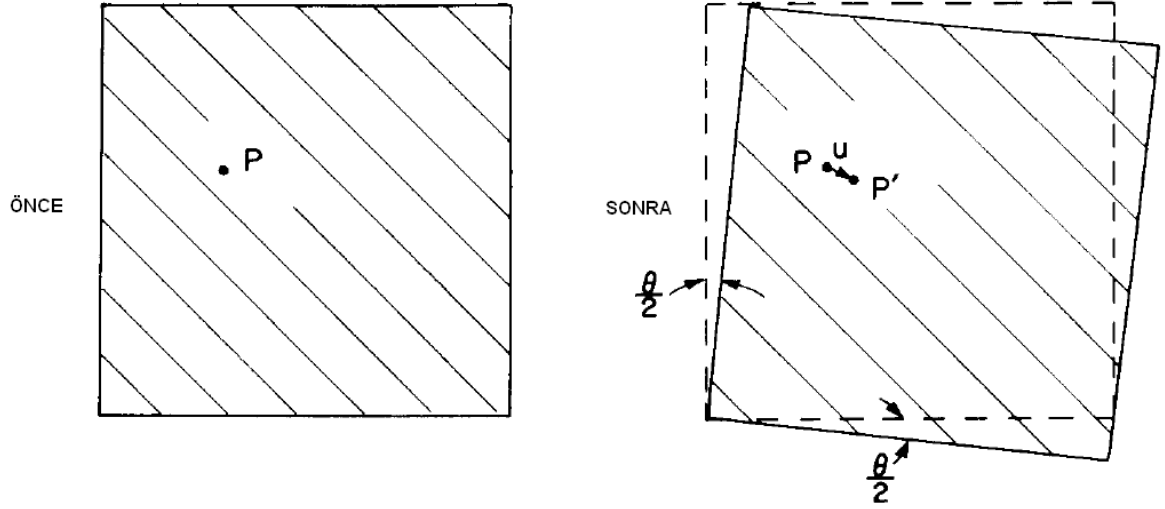
Fakat burada bir zorluk vardır. Yerdeğiştirmelerin u_x ve u_y olarak verildiğini farz edelim.

$$u_x = \frac{\theta}{2} y, u_y = -\frac{\theta}{2} x \quad (2.86)$$

Bu (2.81) ve (2.83) denklemlerine benzerdir. Bir tek fark vardır, u_y nin işareti tersine

çevrilmiştir. Bu yer değiştirmelerle jel içindeki küçük küp $\frac{\theta}{2}$ açısı ile yer değiştirmiştir (Şekil

2.17).



Şekil 2.17 Homojen dönme-uzama yoktur.

Burada uzama yoktur. Sadece uzayda dönme vardır. Cisimde bir bozulma olmaz, atomların göreceli konumları değişmemiştir. Tanımlarımızı öyle yapmalıyız ki saf dönmeler kesme uzamasının tanımında olmamalıdır. Buradaki kilit nokta şudur. Eğer $(\partial u_y / \partial x)$ ve $(\partial u_x / \partial y)$ eşit ve ters işaretliyse bir uzama olmaz ve hepsini şöyle toparlayabiliriz.

$$e_{xy} = e_{yx} = \frac{1}{2}(\partial u_y / \partial x + \partial u_x / \partial y) \quad (2.87)$$

Saf dönme için her ikisi de sıfırdır fakat saf kesme için e_{xy} ifadesi e_{yx} ifadesine eşittir, böylece istediğimiz hale gelir.

En genel bozulma durumu (çekme veya sıkıştırma aynı zamanda da kesme) 9 adet rakam verilerek uzama tanımlanabilir.

$$e_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}$$

$$e_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} \quad (2.88)$$

$$e_{xy} = \frac{1}{2}(\partial u_y / \partial x + \partial u_x / \partial y)$$

Bunlar uzama tensör ifadeleridir. Simetrik tensör olduğundan dolayı $e_{xy}=e_{yx}$ olur. Bundan dolayı sadece 6 tane farklı rakam vardır. Bir tensörün genel karakterine göre terimler iki vektörün bileşenlerinin çarpımıdır ($\vec{A}$ ve $\vec{B}$ vektörler olsun, $C_{ij} = A_i B_j$ bir tensördür). e_{ij} nin her terimi $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$ vektörünün ve $\vec{\nabla} = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ operatörünün bileşenlerinin çarpımı (veya çarpımlarının toplamı) bir vektör olarak dönüştürülebilir. $(x_1, x_2, x_3), (x, y, z)$ yerine yazılmıştır. Böylece uzama tensörünün e_{ij} genel terimi

$$e_{xy} = \frac{1}{2} \left(\partial u_j / \partial x_i + \partial u_i / \partial x_j \right) \quad (2.89)$$

olur. Burada i ve j 1,2 veya 3 olabilir.

Homojen uzamalarımız olduğu zaman (hem çekme hem de kesme içerir) tüm e_{ij} ler sabittir ve şöyle yazılır.

$$u_x = e_{xx}x + e_{xy}y + e_{xz}z \quad (2.90)$$

($\vec{u}$ nun sıfır olduğu yerde x,y,z orjini seçilir). Bu durumda uzama tensörü e_{ij} iki vektör arasındaki ilişkiyi verir: Koordinat vektörü $\vec{r} = (x, y, z)$ ve yerdeğiştirme vektörü $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$. Uzamalar homojen olmadığı zaman jelin her bir parçası belli bir miktar da olsa döner, yerel bir rotasyon olur. Eğer bozulmalar çok küçükse

$$\Delta u_i = \sum_j (e_{ij} - \omega_{ij}) \Delta x_j \quad (2.91)$$

Burada ω_{ij} asimetrik bir tensördür.

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\partial u_j / \partial x_i - \partial u_i / \partial x_j \right) \quad (2.92)$$

Bu da dönmeyi anlatır. Ancak konumuz dönmelerle ilgili değildir. Sadece e_{ij} simetrik tensörü ile tanımlanan uzamalarla ilgilidir.

2.2.2.2 Elastikiyet Tensörü

Uzamaları az önce tanımlamıştık, şimdi bunu madde içindeki stres (iç kuvvetler) ile

ilişkilendirelim. Maddenin tüm küçük kısımları için Hooke kanunu nun geçerli olduğunu kabul edelim ve streslerin uzamalarla orantılı olduğunu varsayalım. j-eksenine dik, birim alan başına kuvvetin i bileşeninin S_{ij} stres tensörü olduğunu varsayalım. Hooke kanunu bize der ki; S_{ij} nin her bileşeni uzamanın her bileşeni ile lineer orantılıdır. S ve e' nin 9 bileşeni vardır böylece bir maddenin elastik özelliklerini tanımlayan $9 \times 9 = 81$ mümkün sabit vardır. Bu sabitleri biz C_{ijkl} olarak yazarız ve şu denklem ile tanımlarız.

$$S_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} e_{kl} \quad (2.93)$$

Burada (i,j,k ve l) (1,2 veya 3) değerlerini alabilir. C_{ijkl} sabitleri bir tensörü diğeri ile ilişkilendirdiği için yine bir tensör oluşur: dördüncü dereceden tensör. Buna elastikiyet tensörü denir.

Farz edelimki C sabitleri bilinen şekilsiz bir cismin üzerine karmaşık bir kuvvet uyguladık. Burada bozulmanın bütün çeşitleri olacak ve cisim bazı dönme şekilleriyle yeni bir durum kazanacak. Yer değiştirmeler ne olabilir? Karmaşık bir problem olarak görülebilir. Eğer uzamaları bilerseniz (2.93) denkleminde stresler bulunabilir ya da bunun tersi de geçerlidir. Cismin herhangi bir noktasında bulunan stresler ve uzamalar cismin geri kalan tüm kısımlarına bağlıdır.

Probleme başlamanın en kolay yolu enerjiyi ele almaktır. x yer değiştirmesiyle orantılı F kuvveti olduğunda $F=kx$ yazılabilir. İş, herhangi bir x yer değiştirmesini gerektirir ve $kx^2/2$ dir. Benzer yolla w işi bozulan malzemenin her birinin hacmine gider ve aşağıdaki gibi yazılır.

$$w = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (2.94)$$

Toplam iş W, cismi bozar. Onun hacmi üzerinde w nin integrali alınırsa

$$W = \int \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} dVol. \quad (2.95)$$

Bu ifade cismin içindeki iç stres ile saklı potansiyel enerjidir. Bir cisim dengede iken bu iç enerji minimumda olmalıdır. Böylece bir cisim içindeki uzamaları bulma sorunu cisim boyunca oluşan $\vec{u}$ yer değiştirmelerini bularak çözülebilir ki bu da W yi minimum yapar. Bu

problemin çözümü için varyasyon hesabı yapmak gerekir. Çözümüne daha fazla değinilmeyecektir.

Şu anda daha çok ilgimizi çeken elastikiyet tensörünün genel özellikleridir. İlk olarak C_{ijkl} teriminde 81 farklı terimin olmadığı açıktır. Hem S_{ij} hem de e_{ij} simetrik tensörlerdir, her birinin sadece 6 terimi vardır, böylece C_{ijkl} nin en fazla 36 terimi vardır. Hatta genelde de bundan daha azdır.

Şimdi kübik kristal özel durumuna bakalım. Enerji yoğunluğu w şöyle başlar:

$$w = \frac{1}{2} \left\{ C_{xxxx} e_{xx}^2 + C_{xxxy} e_{xx} e_{xy} + C_{xxxz} e_{xx} e_{xz} + C_{xxyx} e_{xx} e_{xy} + C_{xxyy} e_{xx} e_{yy} \dots \text{vs} \dots \right. \\ \left. + C_{yyyy} e_{yy}^2 + \dots \text{vs} \dots \right\} \quad (2.96)$$

Tam 81 terimi vardır. Bir kübik kristal belli simetrilere sahiptir. Eğer kristal 90° döndürülürse yine aynı özelliklere sahip olur. x-yönündeki çekmede olduğu gibi y-yönündeki çekme de aynı sıklıktadır. Bundan dolayı (2.96) denklemindeki x ve y koordinatları doğrultusunda ifademizi değiştirirsek enerji değişmez. Böylece bir kübik kristal için

$$C_{xxxx} = C_{yyyy} = C_{zzzz} \quad (2.97)$$

olmalıdır. C_{xxxy} terimlerinin sıfır olması gerektiğini gösterebiliriz. Bir kübik kristal bir eksene dik herhangi bir düzlemde yansımaları sonucu simetrik özelliğe sahiptir, eğer y yerine $-y$ koyulursa hiçbir şey değişmez. y yi $-y$ ile değiştirmek e_{xy} yi $-e_{xy}$ ye çevirir (+y yönünde bir yer değiştirme şimdi $-y$ yönünde olur). Eğer enerji değişmezse, C_{xxxy} tensörü $-C_{xxxy}$ ye, yansıma yapıldığı zaman dönüşür. Ancak yansıtılmış kristal daha önceki ile aynıdır böylece C_{xxxy} tensörü $-C_{xxxy}$ ile aynıdır. Bu ancak her ikisi de sıfırsa gerçekleşir.

Aynı düşünce ile yola çıkılırsa $C_{yyyy} = 0$ olmasını da gerektirdiğini düşündürebilir. Dört tane y değeri olduğu için bu gerçekleşmez. İşaret her bir y için bir kez değişir ve dört adet eksi, pozitif olur. Eğer iki veya dört y varsa terim sıfır olmayabilir. Sadece bir veya üç tane varsa sıfır olur. Böylece, kübik bir kristal için, C nin sıfırdan farklı her terimi sadece tek sayıda aynı alt indise sahiptir. y için bahsedilenler x ve z için de geçerlidir. Böylece $C_{xxyy}, C_{xyxy}, C_{xyyx}$ ve diğer birçok terime sahip olabiliriz. Eğer x leri y lere çevirirsek ve z leri x lere dönüştürürsek ve benzer şeyler yaparsak -kübik kristal için- aynı sayıyı buluruz. Buda bize sadece 3 tane

sıfırdan farklı değer verir.

$$\begin{aligned} C_{xxxx} & (= C_{yyyy} = C_{zzzz}) \\ C_{xxyy} & (= C_{yyxx} = C_{xxzz}, etc.) \\ C_{xyxy} & (= C_{yxxy} = C_{xzzz}, etc.) \end{aligned} \quad (2.98)$$

Kübik bir kristal için enerji yoğunluğu,

$$w = \frac{1}{2} \left\{ C_{xxxx} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + 2C_{xxyy} (e_{xx}e_{yy} + e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx}) + 4C_{xyxy} (e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zx}^2) \right\} \quad (2.99)$$

İzotropik, kristal olmayan cisimler için, simetri daha da yüksektir. C ler seçilen tüm koordinat sistemleri için aynıdır. Buda şunu gerektirir ki, C ler arasında farklı bir ilişki vardır,

$$C_{xxxx} = C_{xxyy} + C_{xyxy} \quad (2.100)$$

Birazdan genel ifadeler ile bunun doğruluğu gösterilecektir. S_{ij} stres tensörü e_{ij} ile koordinat doğrultularına bağlı olmadan ilişkilendirilebilir (sadece skaler büyüklükler ile orantılıdır).

İlk bakışta, S_{ij} nin e_{ij} den elde edilmesi skaler bir sabitle çarpımı ile olacağı için kolay görünebilir ($S_{ij} = \text{sbt. } e_{ij}$). Aslında bu pek de doğru değildir. Bir δ_{ij} birim tensörü bir sabitle çarpılabilir ve e_{ij} ile doğru orantılı olabilir. e lerin arasında olan yapılabilen tek sabit $\sum e_{ij}$. ($x^2 + y^2 + z^2$ olarak dönüşür, skalerdir). Böylece S_{ij} yi e_{ij} ye bağlayan en genel denklem formu (izotropik cisimler için)

$$S_{ij} = 2\mu e_{ij} + \lambda \left(\sum_k e_{kk} \right) \delta_{ij} \quad (2.101)$$

(ilk sabit 2μ olarak yazılır böylece μ kesme modülüne eşit olur). μ ve λ sabitlerine *Lame'* elastik sabitleri denir. (2.101) denklemini (2.93) denklemi ile karşılaştırsak

$$\begin{aligned} C_{xxyy} &= \lambda \\ C_{xyxy} &= 2\mu \\ C_{xxxx} &= 2\mu + \lambda \end{aligned} \quad (2.102)$$

Böylece (2.100) denklemi de doğru olur. Burada ayrıca izotropik bir maddenin elastik

özelliklerini tamamıyla iki sabit tarafından tanımlanabildiği görülmektedir. Bu durumdan Bulk modülünün anlatıldığı bölümde de bahsetmiştik.

C ler daha önce kullandığımız Y young modülü ve σ poisson oranı gibi iki elastik sabitinin cinsinden de yazılabilir.

$$\begin{aligned} C_{xxxx} &= \frac{Y}{1+\sigma} \left(1 + \frac{\sigma}{1-2\sigma} \right) \\ C_{xyxy} &= \frac{Y}{1+\sigma} \left(\frac{\sigma}{1-2\sigma} \right) \\ C_{xyxy} &= \frac{Y}{(1+\sigma)} \end{aligned} \quad (2.103)$$

Literatürde genelde farklı notasyonların da kullanıldığı görülmektedir. Örneğin makalelerde genelde $C_{xxxx} = C_{11}, C_{xyxy} = C_{12}, C_{xyxy} = C_{44}$ olarak verilmiştir.

2.2.2.3 Elastik Modüllerinin Hesabı

Hesapları yapabilmek için denge halindeki örgüye küçük uzamalar uygularız, buradan da toplam enerjideki değişimleri elde ederiz ve bu bilgide bize elastik modüllerini verir. Elastik modüllerinin hesabı bize sistemimizin denge dışı özelliklerini anlamamıza yardımcı olur. İlk önce, elastik modülleri sistemin sıkılığı hakkında bize bilgi verir. Kuadratik davranıştan sapma davranışı ΔE , yumuşaklığı hakkında bilgi verir. İlave olarak, Fine vd., (1984) tarafından bulunan korelasyon fonksiyonlarını, denge durumunda elastik modüllerini kullanarak erime sıcaklığı hakkında tahminde bulunabiliriz.

Bulk modülü ile elastik modülleri C_{ij} arasındaki ilişki şöyledir. Kübik bir örgü için

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2.104)$$

ve tetragonal bir örgü için,

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (2.105)$$

Diğer elastik modülleri, elastik denklemden de öte başka hesaplarda gerektirir. C_{ij} lerin lineer toplamı, kristal uzatılarak ve uzamanın enerjideki değişime göre fonksiyonunu elastik modülleri ile ilişkilendirerek yaparız (Kittel, 1971; Chen vd., 1988). Kittelin notasyonunu

kullanarak devam edersek, örgüyü küçük uzamalar ile şeklini bozarsak a örgü sabitleri şöyle değişir.

$$\vec{a}' = (\vec{I} + \vec{\epsilon})\vec{a} \quad (2.106)$$

burada $\vec{a}'(\vec{a})$, yeni (eski) örgü sabitlerinin bileşenlerini barındıran bir matristir: $\vec{I}$, 3×3 lük birim matristir ve $\vec{\epsilon}$ uzama bileşenlerini barındıran bir matristir. Öyle bozulma ve bükme şekilleri vardır ki birçok elastik modülü bu yöntemle bulunabilir. Ancak çoğunlukla, ideal olan, kesme uzamalarını kullanırız. Çünkü bu hesaplar bilgisayar zamanından ve hafızadan fazla kullanmazlar. Bundan dolayı yüksek simetriye sahip uzamalara uğramış örgüleri tercih ederiz.

Bir kübik kristalin 3 adet bağımsız elastik modülü vardır. Bunlar, Bulk modülü (2.104 nolu denklem) $C_{11} - C_{12}$ ve C_{44} tür. Tetragonal kesme modülü $C_{11} - C_{12}$ in hesabı için iki tip uzama uygularız. İlk olarak hacmin sabit olduğu tetragonal uzama ,

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_1 & 0 \\ 0 & 0 & (1 + e_1)^{-2} - 1 \end{bmatrix} \quad (2.107)$$

Enerji değişimi sonucu

$$\Delta E = 3V(C_{11} - C_{12})e_1^2 + O(e_1^3) \quad (2.108)$$

burada V birim hücrenin hacmidir ve ortorombik kesme,

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & -e_1 & 0 \\ 0 & 0 & e_1^2/(1 - e_1^2) \end{bmatrix} \quad (2.109)$$

enerji değişimi,

$$\Delta E(e_1) = \Delta E(-e_1) = V(C_{11} - C_{12})e_1^2 + O(e_1^4) \quad (2.110)$$

denklemleri ile bulunur.

Geride kalan bağımsız modül, C_{44} , monoklinik uzamalar ile kristale kesme uygulayarak bulunabilir.

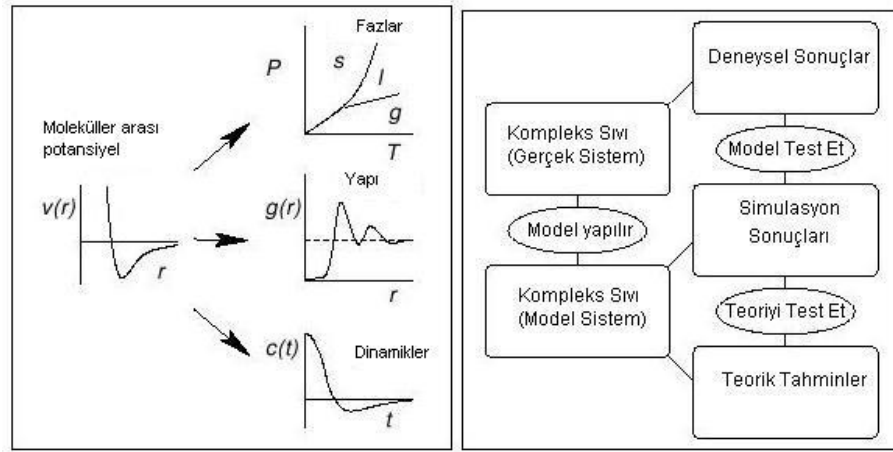
$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}e_6 & 0 \\ \frac{1}{2}e_6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_6^2/(4 - e_6^2) \end{bmatrix} \quad (2.111)$$

Uzama ile ilgili olan enerji,

$$\Delta E(e_6) = \Delta E(-e_6) = \frac{1}{2}VC_{44}e_6^2 + O(e_6^4) \quad (2.112)$$

3. SİMÜLASYON (BİLGİSAYAR BENZETİMİ)

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



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

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

3.1 Klasik Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik yöntemin iki genel formu vardır (Haile, 1997). Biri dengedeki sistemler için, diğeri ise dengeden uzaktaki sistemler içindir. Adler ve Wainwright (1959) tarafından

bulunan denge moleküler dinamik, V hacminde, N molekül sayısına sahip, izole olmuş sistemlere uygulanır. Sistem yalıtıldığı için toplam E enerjisi sabittir (E enerjisi moleküler kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamıdır.) . Bundan dolayı N, V, E değişkenleri termodinamik durumu gösterir.

NVE moleküler dinamiğinde $\vec{r}^N$ moleküler konumlar Newton hareket denklemini çözerek elde edilir.

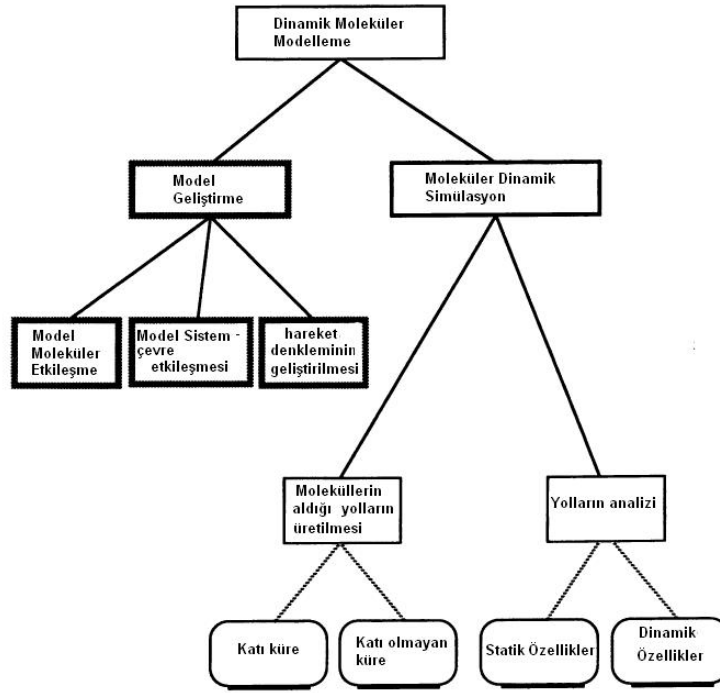
$$\vec{F}_i(t) = m\ddot{\vec{r}}_i(t) = - \frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \quad (3.1)$$

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

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

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

Şekil 3.2' deki dinamik modelleme problemi iki kısıma ayrılmıştır. Birincisi probleme uygun bir model geliştirmek, ikincisi ise bu modele uygun moleküler dinamik yapmak olarak ayrılabilir. Biz konumuz itibarı ile model geliştirmeyeceğiz bunun yerine ikinci kısım olan moleküler dinamik ile uğraşacağız. Simülasyon problemi iki kısıma ayrılır: Moleküler konumları oluşturmak için hareket denklemini çözmek ve ilgilendiğimiz özellikler için konumlardan yola çıkarak analiz yapmaktır.



Şekil 3.2 Dinamik moleküler modellenmesindeki hiyerarşik adımlar.

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

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

Moleküler dinamik ile ilgili kitaplarda, Vesely tarafından basit sıvılara uygulanması ve dengede olmayan simülasyonlar içermektedir. Plazmalar, galaksinin oluşumu ve elektron hareketi simülasyonları Hockney ve Eastwood'un (1981) kitabında ele alınır.

3.2 Monte Carlo Yöntemi

Monte Carlo yöntemi; von Neumann, Ulam ve Metropolis tarafından nötronların difüzyonunu çalışmak amacıyla geliştirilmiştir. Metropolis tarafından Los Alamos ta yayımladığı bir makale üzerine ortaya çıkmıştır (Metropolis ve Ulam, 1949).

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

3.3 MOLLY Programı

MOLLY adı ile anılan, moleküler dinamik simülasyon programı teknik detayları özet bir biçimde bu bölümde anlatılacaktır (Refson, 2000).

3.3.1 Hareket Denklemi

i molekülünün α atomuna ve j molekülünün β atomuna uyguladığı kuvvet $\vec{f}_{i\alpha j\beta}$ dir. O halde i molekülü üzerine etki eden toplam kuvvet

$$\vec{F}_i = \sum_j \sum_\beta \sum_\alpha \vec{f}_{i\alpha j\beta} \quad (3.3)$$

ve tork

$$\vec{N}_i = \sum_\alpha (\vec{r}_{i\alpha} - \vec{R}_i) \times \vec{f}_{i\alpha} \quad (3.4)$$

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

$$M_i \ddot{\vec{R}}_i = \vec{F}_i \quad (3.5)$$

$$\vec{I}_i \cdot \dot{\vec{\omega}}_i - \vec{\omega}_i \times \vec{I}_i \cdot \vec{\omega}_i = \vec{N}_i \quad (3.6)$$

Burada ω_i molekülün açısal hızı, $I_i = \sum_\alpha m_{i\alpha} (\vec{r}_{i\alpha}^2 \vec{I} - \vec{r}_{i\alpha} \vec{r}_{i\alpha})$ eylemsizlik tensörü ve

$\vec{P}_{i\alpha} = \vec{r}_{i\alpha} - \vec{R}_i$ moleküler kütle merkezine göreli olarak atomik kısım koordinatıdır.

Moleküllerin yönelimleri quaternionlarla gösterilir. İki sebepten dolayı euler açıları üzerinden tercih edilmişlerdir. İlk olarak tekillikten bağımsız hareket denklemlerine neden oldukları için

(simülasyon hesaplarını daha kararlı hale getirir) seçilmiştir. İkinci olarak moleküler simetri işlemleri ve dönme bileşenleri basit quaternion hesapları ile ifade edilebilmesinden dolayı seçilmişlerdir.

3.3.2 İntegrasyon Algoritmaları

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

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

Hıza bağlı kuvvetler (Parrinello-Rahman sabit basınç denklemleri ve Nosé-Hoover ısı banyosu algoritmaları) “predictor-corrector” (tahmin edici-düzeltilici) tipi olmayan algoritmalarda problem oluşturur. Predictor-corrector olmayan algoritmalar sadece koordinatlara bağlı kuvvetlerle yapılan hesaplarda kullanılır.

Bu tip durumlar basitçe ve doğrulukla Beeman denklemlerinin Refson ve Pawley (1987), tarafından öne sürülen türevi ile hesaplanır. Bunlar herhangi bir dinamik değişkeni gösteren x sembolü ile (kütle merkezi koordinatı, quaternion veya MD hücre sınırı), $\dot{x}^{(p)}$ ve $\dot{x}^{(c)}$ ile gösterilir (p,predicted; c,corrected hız anlamına gelmektedir).

$$\begin{aligned}
 i \quad x(t + \delta t) &= x(t) + \delta t \dot{x}(t) + \frac{\delta t^2}{6} [4\ddot{x}(t) - \ddot{x}(t - \delta t)] \\
 ii \quad \dot{x}^{(p)}(t + \delta t) &= \frac{\delta t}{2} [3\ddot{x}(t) - \ddot{x}(t - \delta t)] \\
 iii \quad \ddot{x}(t + \delta t) &= F(\{x_i(t + \delta t), \dot{x}_i^{(p)}(t + \delta t)\}, i = 1 \dots n) \\
 iv \quad \dot{x}^{(c)}(t + \delta t) &= \dot{x}(t) + \frac{\delta t}{6} [2\ddot{x}(t + \delta t) + 5\ddot{x}(t) - \ddot{x}(t - \delta t)]
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

$\dot{x}^{(p)}$ yerine $\dot{x}^{(c)}$ koyulup *iii* numaralı denkleme gidildiğinde yakınsama için döngüyü çalıştır.

iii den V adıma kadar olan predictor-corrector döngüsü 10^{-7} hassasiyetten daha iyi duruma yakınsayana kadar hız değerleri döngüye girer (pratikte 2 veya 3 kez döner).

3.3.3 Potansiyel ve Kısa-Erim Kuvvet Hesabı

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

$$U = \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \phi_{iaj\beta}(\vec{r}_{iaj\beta}) \quad (3.8)$$

Burada $\vec{f}_{iaj\beta} = -\vec{\nabla} \phi_{iaj\beta}(\vec{r}_{iaj\beta})$, j molekülünün β kısmına i molekülünün α kısmından etkiyen kuvveti göstermektedir.

Herhangi bir molekül üzerine etki eden kuvvet ve tork (3.3) ve (3.4) denklemleri ile hesaplanır. $\vec{f}_{iaj\beta}$ ve bundan dolayı $\vec{F}_{ij}$ kısa-erimli kuvvetlerdir (r^{-3} 'ten daha hızlı sönümlendikleri için) ve kesme yarıçapı r_c tanımlanabilir. Kısımlar arasındaki etkileşme (r_{ij}) , r_c 'den büyük ise ihmal edilebilir ve etkileşmeye dahil edilmez. Çok atomlu molekül sistemlerinde moleküller arası mesafe (R_{ij}) 'ye göre bir kesme değeri genelde uygulanır.

3.3.4 Basınç ve Stres Hesabı

Etkileşen moleküllerden oluşan bir sistemin iç stres değeri atomik kısımlar cinsinden şöyle yazılabilir.

$$\begin{aligned} V\pi^{sr} &= \left\langle \sum_i M_i \vec{V}_i \vec{V}_i + \sum_i \sum_{j>i} \vec{R}_{ij} \vec{F}_{ij} \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_i M_i \vec{V}_i \vec{V}_i + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \vec{r}_{iaj\beta} \vec{f}_{iaj\beta} - \sum_i \sum_{\alpha} \vec{p}_{ia} \vec{f}_{ia} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

$\vec{p}_{ia} \equiv \vec{r}_{ia} - \vec{R}_i$ değeri molekülün kütle merkezine göre her bir kısmın koordinatıdır.

3.3.5 Uzun-Erim Düzeltmeleri

Kesme yarıçapından dolayı etkileşmelerin azaltılması potansiyel enerji ve stres değerlerinde

bazı hatalara neden olur. Kesme yarıçapından daha uzun skalalardaki yoğunluk dalgalanmasının ihmal edilmesi ile hatalarla ilgili bir değer elde edilir ve düzeltme terimi hesaplanabilir.

$$U_c = \frac{2\pi}{V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} N_{\alpha} N_{\beta} \int_{r_c}^{\infty} r^2 \phi_{\alpha\beta}(r) dr \quad (3.10)$$

$$P_c = \frac{2\pi}{3V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} N_{\alpha} N_{\beta} \int_{r_c}^{\infty} r^3 \frac{d\phi_{\alpha\beta}(r)}{dr} dr \quad (3.11)$$

$$= U_c + \frac{2\pi}{3V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} N_{\alpha} N_{\beta} r_c^3 \phi_{\alpha\beta}(r_c)$$

$$\vec{\pi}_c = P_c \vec{\delta} \quad (3.12)$$

Buradaki toplam, tüm ayrık tipteki kısımlar üzerinden yapılır; N_{α} , sistemdeki α tipindeki kısımların toplam sayısıdır ve $\vec{\delta}$ birim matristir.

3.3.6 Ewald Toplamı

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

$$\begin{aligned} U = & \underbrace{\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{\vec{n}} + \sum_{j=1}^N \sum_{j=i+1}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|}}_{\text{Gerçek-uzay terimi}} \\ & + \underbrace{\frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}>0} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left\{ \left| \sum_{i=1}^N q_i \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 + \left| \sum_{i=1}^N q_i \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \right\}}_{\text{Ters-uzay terimi}} \\ & - \underbrace{\frac{\alpha}{4\pi^{\frac{3}{2}} \epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i^2}_{\text{Noktasal özenjeri}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{n=1}^M \sum_{k=1}^{N_m} \sum_{\lambda=k+1}^{N_m} q_{n\kappa} q_{n\lambda} \frac{\text{erf}(\alpha |\vec{r}_{k\lambda}|)}{|\vec{r}_{k\lambda}|}}_{\text{Moleküllerarasi özenjeri}} \\ & - \underbrace{\frac{1}{8\epsilon_0 V \alpha^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i \right|^2}_{\text{yükli sistem terimi}} + \underbrace{\left[\frac{1}{6\epsilon_0 V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2 \right]}_{\text{Yüzey dipol terimi}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Yukarıdaki denklemdaki sembollerin anlamları şöyledir.

- $\vec{n}$ MD hücre yansılarının periyodik dizilerinin örgü vektörü
- $\vec{k}$ MD hücre yansılarının periyodik dizilerinin ters örgü vektörü
- k $\vec{k}$ 'nın modülü
- i, j tüm yüklü kısımların mutlak indisi
- n molekül indisi
- K, λ tek bir moleküldeki kısım indisleri
- N yüklü kısımların toplam sayısı
- M moleküllerin toplam sayısı
- N_m m molekülü üzerindeki kısım sayısı
- $\vec{p}_i$ moleküler kütle merkezi $(\vec{r}_i - \vec{R}_i)$ ne göre i . kısmın koordinatı
- q_i mutlak kısım i üzerindeki yük
- q_{mK} m molekülünün K kısmının üzerindeki yük
- $\vec{r}_i$ i . kısmın kartezyen koordinatı
- $\vec{r}_{ij}$ $\vec{r}_j - \vec{r}_i$
- α gerçek ters uzay paritasyon parametresi
- π_{lm} anlık stres tensörü
- δ_{lm} kronoker delta sembolü
- l, m xyz tensör indisleri
- V MD hücre hacmi
- i yükünün üzerindeki kuvvet şöyle verilir.

$$\begin{aligned}
\vec{f}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U = & \underbrace{\frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{n}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_j \left\{ \frac{\text{erfc}\left(\alpha \left| \vec{r}_{ij} + \vec{n} \right| \right)}{\left| \vec{r}_{ij} + \vec{n} \right|} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 \left| \vec{r}_{ij} + \vec{n} \right|^2} \right\} \frac{\vec{r}_{ij} + \vec{n}}{\left| \vec{r}_{ij} + \vec{n} \right|^2}}_{\text{Gerçek-uzay terimi}} \\
& + \underbrace{\frac{2}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{k} > 0} q_i \frac{\vec{k}}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left\{ \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \sum_{j=1}^N q_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_j) - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \sum_{j=1}^N q_j \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right\}}_{\text{Ters-uzay terimi}} \\
& + \underbrace{\left[\frac{q_i}{6\epsilon_0 V} \left(\sum_{j=1}^N q_j \vec{r}_j \right) \right]}_{\text{Yüzey dipol terimi}}
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Moleküler kuvvetler $(\vec{F})$ ve torklar $(\vec{N})$ (3.3) ve (3.4) denklemlerini kullanarak $\vec{f}_i$ kısım kuvvetlerinden hesaplanır.

Enerji için yazılmış (3.13) denklemi molekül-içi öz enerji için bir düzeltme içerir. Bu terim aynı molekülde yükler arasındaki etkileşme için düzeltme görevini yapar.

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

3.3.7 Periyodik Sınırlar-Link Cell Yöntemi

Ewald'ın gerçek uzay kısmı ve kısa mesafe potansiyel enerjisi kısım çiftlerinin katkılarının toplamından oluşur. Her iki şekilde de etkileşme, aradaki mesafe ile hızla kaybolur. Buda şunu gösterir ki r_c kesme değerinden daha yakın kısım çiftleri hesaba dahil edilmelidir. Kesme değerinin içinde kalan kısım çiftlerini hesaba katmanın birkaç yöntemi vardır.

Birçok basit MD programı, MD kutusundaki tüm parçacık çiftleri için döngü yaparlar ve her biri için r mesafesini hesaplarlar. Eğer $r < r_c$ ise etkileşme hesaplanır. Bu yöntem birkaç dezavantajından dolayı kullanılmamalıdır. Seçilen herhangi bir kısım için başka bir kısım olan etkileşme bir kez hesaplanır (o kısmın sadece en yakın periyodik yansıısı hesaba dahil edilir yani minimum-image (minimum-yansı) yaklaşımı). Ancak bu, kesme çapını MD hücre boyutunun yarısından daha az olacak şekilde ($r_c < 2L$) sınırlar. Eğer N tane kısım varsa, $O(N^2)$ kadar mesafe hesaplanmalıdır ve toplam zaman bundan dolayı $O(N^2)$ şeklinde ölçümlenir.

Moldy programı Allen ve Tildesley'in kitabında anlatılan Quentrec ve Brot (1975)' in Link Cell yönteminin bir uyarlamasını kullanır. Temel mantık MD hücresinin alt hücreler adı verilen daha küçük hücrelere bölünmesidir. Her bir zaman adımında her bir alt hücrede bulunan parçacıkların listesi oluşturulur. Kesme içindeki tüm parçacık çiftlerinin seçilmesi kesme içindeki tüm alt hücre çiftlerinin ve alt hücre içindeki parçacıkların döngüleri ile elde edilir. Düzgün bir şekilde yerleştirilmelerinden dolayı komşu alt hücrelerin listesi sabittir ve önceden hesaplanabilir.

Moldy içinde kullanılan Link-cell yönteminin vurgulanması gereken en önemli özelliği birçok MD programında kullanılan minimum-yansı kuralına benzememesidir. Komşu hücrelerin listelerinin yerine (-ki burada etkileşmeler dahil edilir) kesme içindeki parçacığın tüm periyodik yansılarını içerir. Bu da demektir ki herhangi bir yönde MD hücre kenarlarının yarısından daha fazla kesme değerini kullanmamıza izin verir.

3.3.8 Hücre veya Mutlak Kesme (Strict-Cutoff)

Kısım-kısım etkileşmelerinin, toplam enerji ve kuvveti dahil etmek amacıyla seçildiği iki yol vardır. Bunlar, hücre temelli kesme ve mutlak kesmedir ve kontrol parametresi “strict-cutoff” ile seçilir.

Hücre temelli modda (strict-cutoff=0) komşu hücre listesi, merkezdeki referans hücrenin kesme yarıçapının içindeki merkezi içeren hücreler için kurulmuştur. Komşu hücre listesindeki kısımlar arasındaki tüm etkileşmeler hesaplanır. Bu “hızlı ve kirli” bir yöntemdir. Çünkü kesme mesafesinden daha yakındaki etkileşmelerin bazıları ise dahil edilmektedir.

3.3.9 İlk Sıcaklık Değerini Hazırlama ve Kontrol

Eşbölüşüm teoreminden, bir sistemdeki her serbestlik derecesi, f aynı kinetik enerjiye sahiptir

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

$$T = \langle T' \rangle = \frac{2}{g k_B} \left\langle \sum_{f=1}^g K_f \right\rangle = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 + \vec{\omega}_i \cdot \vec{I} \cdot \vec{\omega}_i \right\rangle \quad (3.15)$$

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

Genelde simülasyon yapılırken kinetik enerji yerine sıcaklığın bir parametre olarak kullanıcı

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

3.3.10 Tekrar Ayarlama (Rescaling)

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

$$s = \sqrt{\frac{gk_B T}{2K}} \quad (3.16)$$

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

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

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

Diğer düzeltmeler sıcaklığı doğru olarak ayarlamaktır. Dengede iken sistemin kinetik enerjisi

ortalama-kare genlik ile dalgalanır. $\langle \delta K^2 \rangle = \frac{1}{2} g (k_B T)^2$ (Bu formül mikrokanoik topluluktan çok, kanonik topluluğa uygulanır ancak burada bahsedilen konuya uygundur). Bu da anlık

“sıcaklık” ortalama-kare karekök dalgalanmasına karşılık gelir $\sqrt{\langle \delta T^2 \rangle} = \sqrt{2/gT}$. (3.16) denklemini uygulamadaki zorluk paydadaki anlık kinetik enerji K dır. Kesin olarak ayarlama için (3.15) denklemindeki $\langle K \rangle$ ortalama kinetik enerjisini kullanmalıdır, fakat bu değer program bittikten sonra bilinebilir. (3.16) denklemi, sıcaklığı ancak $\sqrt{1/g}$ doğruluktaki kesinlik ile verdiği için deneyle karşılaştırılan durumlar için uygun değildir.

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

$$s = \sqrt{\frac{gk_B T}{2\langle K \rangle}} \quad (3.17)$$

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

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

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

3.3.11 Nosé-Hoover Termostadı

Bir sistemi ısı banyosuna temas ettirmek tekrar ayarlama yaklaşımından daha karmaşıktır. Nosé (1984) termal deponun serbestlik derecelerini göstermek için genişletilmiş hamiltoniyen sistemi önermiştir. Moldy programında daha basit fakat denk bir formül kullanılmıştır (Hoover, 1985). Hareket denklemleri (3.5) ve (3.6) değiştirilerek şu şekilde verilebilir.

$$\begin{aligned}
\ddot{\vec{R}}_i &= \frac{\vec{F}_i}{M_i} - \zeta \dot{\vec{R}}_i \\
\vec{I}_i \cdot \dot{\vec{\omega}}_i - \vec{\omega}_i \times \vec{I}_i \cdot \vec{\omega}_i &= \vec{N}_i - \zeta \vec{I}_i \cdot \vec{\omega}_i \\
\dot{\zeta} &= \frac{g}{Q} (k_B T' - k_B T)
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Burada g serbestlik derecesidir. ζ “ısı banyosu” dinamik değişkeni ve Q bununla bağlantılı sanal “kütle” parametresidir. Q’nun doğru seçilmesi ile bu denklemler kanonik topluluğu gösteren hareket yolları oluşturur. Diğer bir deyişle simülasyondan zaman ortalamalı hesaplanan ortalamalar ve dalgalanmaların her ikisi de kanonik topluluk sınırlarına yönelirler (Isı banyosunun tek bir dinamik değişken ile temsil edilebilmesi literatürden tartışla gelmiştir. Bu da dinamik değerlerin doğruluğunu kesin bir şekilde garanti etmez.

(3.18) denkleminde de açık olarak bellidir ki ζ zaman türevi boyutuna sahiptir ve (3.19) denklemindeki birim hücre hızlarına benzerdir. Bundan dolayıdır ki hızmışçasına ele alınır ve Beeman integrasyon adımlarından ii-v kullanılır. Kütle merkezinin ivmesi için olan denklem τ üzerinden hızlara dolaylı olarak bağlıdır. (3.4) denkleminin iii-v adımları üzerinden döngü bu denklemleri uygun bir şekilde integre etmek için çok önemlidir.

Q değerini seçerken ele alınması gereken 2 kriter vardır. Isı banyosuna temas ettirme $t_0 = 2\pi \sqrt{Q/2gk_B T}$ periyoduna sahip fiziksel olmayan titreşimler oluşturur ve toplam enerji de bu açık bir şekilde görülür. İlk olarak bir simülasyon çalıştırılırken yeterince çok titreşim oluşturulmalıdır. Böylece hesaplanan termodinamik değerler birçok t_0 periyodu üzerinden ortalama gösterir. Kanonik topluluğu gösteren ζ dalgalanmaları ile oluşan faz uzayının tümünün ortalamasını hesaplayan konfigürasyonu kesinleştirir. İkinci olarak Q öyle seçilmelidir ki; t_0 , dinamik korelasyon fonksiyonlarının karakteristik sönüm zamanı ile karşılaştırıldığında büyük olmalıdır. Bu bize ısı banyosunun sanal dinamiklerini gerçek moleküler dinamikten ayırmamızı sağlar ve hız-korelasyon fonksiyonu gibi dinamik özelliklerin simülasyonunda önemlidir. İlk kriter küçük bir Q ile, ikincisi de büyük bir Q ile sağlanır. Her ikisini de sağlamak için toplam simülasyon adımını artırmak gereklidir.

3.3.12 Sabit Stres/Basınç

Sabit hacim yerine sabit basınç ve stres koşulları altında simülasyon yapmak daha çok istenilen bir durumdur. Örneğin simetri veya birim hücre boyutunun değişimi ile katı durum faz geçişleri bu yöntemle yapılabilir. Moldy programı MD hücre boyut ve şeklinde değişime

izin veren 2 tane sabit stres yöntemini içinde barındırır ve 2 değişken izobarik topluluk veren MD hücresinde düzgün genleşmeye neden olur.

Sabit stres simülasyonunda MD hücresi iç ve dış basınçlardaki dengesizlik sonucu boyut ve şekil olarak değişir. İndirgenmiş kütle merkezi koordinatları $\vec{S}_i = \vec{h}^{-1} \vec{R}_i$ için hareket denklemi;

$$M_i \ddot{\vec{S}}_i = \vec{h}^{-1} \vec{F}_i - M_i \vec{G}^{-1} \dot{\vec{G}} \dot{\vec{S}} \quad (3.19)$$

Bu denklem (3.5) Newton hareket denkleminin yerine geçer. $\vec{h}$ 3*3 MD hücre matrisini gösterir, $\vec{F}_i$ kütle merkezine uygulanan kuvvettir ve $\vec{G}' = \vec{h}' \vec{h}$ dır. (3.6) Euler denklemi, sabit hacimli durumda da olduğu gibi tamamen açısıl hareketi kapsar.

Parrinello-Rahman yönteminde, birim hücre matrisi $\vec{h}$ 'ın dinamiklerini kapsayan denklem

$$W \ddot{\vec{h}} = (\vec{\pi} - p) \vec{\sigma} \quad (3.20)$$

W, sanal kütle parametresidir, $\sigma = v(\vec{h}')^{-1}$ ve p dış basınçtır. Anlık iç stres π şu şekilde verilir.

$$\vec{\pi} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m_i \left(\vec{h}_i \dot{\vec{S}}_i \right)^2 + \vec{\pi}^{s.r.} + \vec{\pi}^e \quad (3.21)$$

Wentzcovitch (1991) ve Cleveland (1988), Parrinello-Rahman denklemlerinin önemli bir kusurunu ortaya koymuştur: “modüler olarak sabit” olmadığını belirtmişlerdir. MD hücresinin seçimindeki dinamikler fiziksel olmayan simetri kırıcı etkileri arttırabilir. Birim hücre dinamikleri için daha gelişmiş fakat daha karmaşık bir tanım önermişlerdir.

$$W \ddot{\vec{h}} = \frac{1}{V} (\vec{\pi} - p) \vec{h} + W \left(- \frac{2\dot{V}}{V} \dot{\vec{h}} + \frac{1}{V^2} Tr \left(\vec{\sigma}' \vec{\sigma} \dot{\vec{h}} \dot{\vec{h}} \right) \vec{h} + \frac{1}{V} \dot{\vec{h}} \vec{\sigma}' \dot{\vec{h}} + \frac{1}{V^2} \left(\dot{\vec{h}} \vec{\sigma}' \vec{\sigma} \dot{\vec{h}} - \vec{\sigma} \dot{\vec{h}} \dot{\vec{h}} \vec{\sigma}' \right) \vec{h} \right) \quad (3.22)$$

Bu denklem kusurları düzeltmiştir. Atomik dinamikler daha önce de olduğu gibi (3.19) denklemi ile verilir.

Sanal kütle seçimi, W, ısı banyosundaki kütleyle benzer şekilde bulunmaya çalışılmalıdır.

3.3.13 Sınırlanmış $\vec{h}$ Matrisi

Nosé ve Klein (1983) simülasyon süresince tüm MD hücresinin dönmesi problemini açıklayıp vurgulamıştır. Bunun sebebi periyodik bir sistemde açısıl momentumun korunmaması ve $\vec{h}$

matrisinin, MD hücresinin konum ve yönelimini açıklamaya yetecek g serbestlik derecesi dışında 3 tane daha olmasıdır. Buldukları çözüm ise $\vec{h}$ matrisini sınırlı yapmaya zorlamak ve içerisinde Parrinello-Rahman denklemlerinin değiştirilmiş halini bulundurmak şeklinde olmuştur.

Moldy programı, uygulanması daha kolay olan farklı bir sınırlayıcı içerir (hareket denklemlerinin türevini gerektirmediği için) ve daha açık bir fiziksel yoruma sahiptir. $\vec{h}$ matrisinin 3 alt-diagonal elemanı sıfıra eşitlenmiştir. MD hücre vektörü $\vec{a}$ x-ekseni boyunca sınırlanmıştır ve $\vec{b}$, xy-düzlemine sınırlanmıştır. Fiziksel olarak, zayıf bir gravitasyon kuvvetinin etkisi altında yatay bir yüzey üzerinde MD kutusunun yapılması düşünülebilir.

Bunu yapmak önemsizdir, bu bileşenlerin her adımda ivmesine $\ddot{h}_{ij}$, sanal karşı kuvvet eklenerek denklem sıfıra eşitlenir.

Bu sınırlama tekniği sadece gerekmeyen serbestlik derecelerinin elenmesi ile sınırlı kalmayarak, diğer amaçlar için de kullanılabilir. MD hücre sınırlamaları “strain-mask” kontrol parametresi kullanılarak seçilir. 238 değeri, $\vec{h}$ in diagonal olmayan tüm bileşenlerini sabit kılar.

3.3.14 Sabit Basınç

Yukarıdaki $\vec{h}$ matris sınırlamaları sabit basınçlı sıvıların simülasyonları için uygun değildir. Sıvıda, kesme stresi olmayacağı için, simülasyon hücresini küp halde tutacak geri getirici bir kuvvet yoktur ve bundan dolayı kübik hücrede uzamalar meydana gelir. Moldy programı, izotropik MD hücre genişlemesine izin veren bir seçenek de içerir. Denklem (3.22)’in izotropik türevi şöyledir.

$$W\ddot{\vec{h}} = \frac{1}{3V} Tr(\vec{\pi} - p)\vec{h} - \frac{2W}{9} \left(\frac{\dot{V}}{V} \right)^2 \vec{h} \quad (3.23)$$

Ve eğer hücre kübik ise, bu denklem sabit basınçlı Andersen dinamiğine eşittir ($W = 3M_{Andersen}$).

Parrinello-Rahman lagrangian’ına düz-genleşme sınırlaması uygulanması hareket denklemlerini verir.

$$W\ddot{\vec{h}} = V \frac{Tr(\vec{\pi} - p)}{Tr(\vec{h}\vec{h})} \vec{h} \quad (3.24)$$

Bu denklem (3.20) denkleminin yerine yazılır.

Yukarıdaki denklemlerin her ikisi de MD hücresinin düzgünce genişmesi veya daralmasına neden olur ve başlangıç $\vec{h}$ matrisinin bir kübik hücreye karşılık gelip gelmediğine bakılmaksızın uygulanır. Bundan dolayı bir topluluğun simülasyonunda, sabit stres ve buna karşılık gelen sabit basınç arasında değişiklik yapmak mümkündür. Bu da denklem (3.24) nin seçilmesinin tek sebebidir. (3.23) denklemi (const-pressure=4 parametresi ile seçilir) sıvı simülasyonları için en iyi seçenektir.

3.3.15 Başlangıç Yapısı

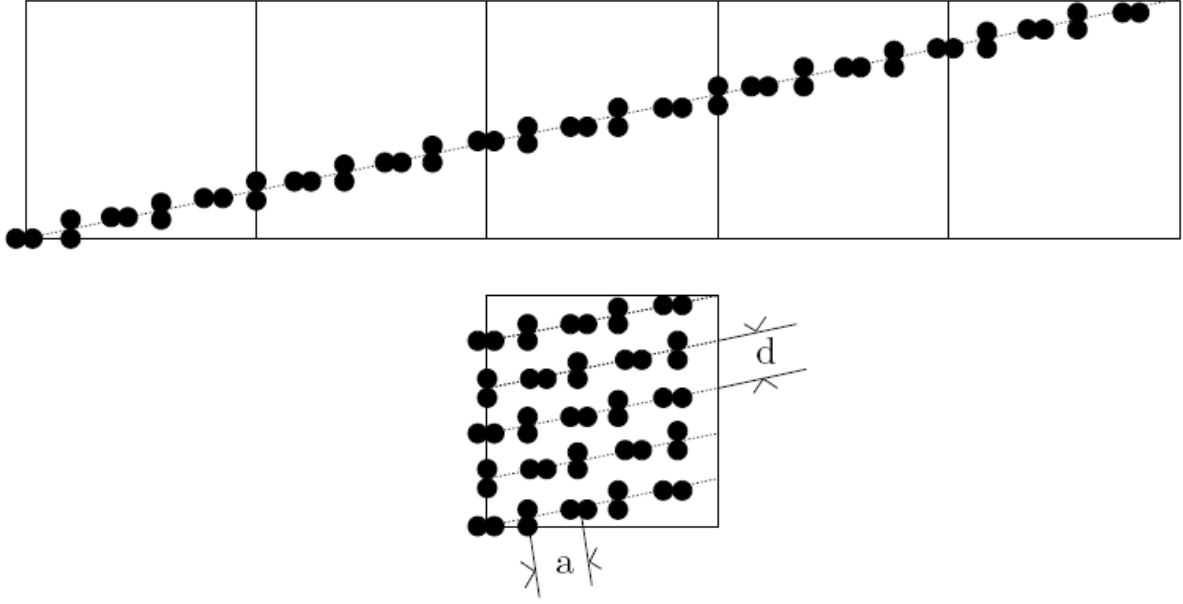
Eğer parçacıkların kuvvetleri ve hızları belli bir değerin altındaysa, MD integrasyon algoritması doğru hareket denklemlerine iyi bir yaklaşım yapacaktır. Öyle bir zaman adımı seçelim ki, dengeye yakın yapıları sağlamalıdır. Eğer yapılar dengeden uzaksa, bazı kuvvetler aşırı büyük olabilir (atomlar birbirlerine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

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

Moldy programı başlangıç yapısını oluşturmak için yeni bir yöntem geliştirmiştir.

3.3.15.1 Skew Start Yöntemi

Skew Start yönteminin özü, 3 boyutta periyodik olmamasına rağmen, moleküler kütle merkezleri arasındaki farkı en az olacak şekilde mümkün kılan yeterince düzgün bir yapı oluşturmaktır. Şekil 3.3' ün 2 boyutlu bir görünümüdür.



Şekil 3.3 “Skew Start” yöntemidir. N tane molekül a eşit aralıklarla yerleştirilmiştir, k tane hücre ilerdeki (burada k=5) MD hücre yansımasının köşesi ile birleştiren çizgi üzerindedir. Orijinal hücreye dönüldüğünde min(d,a) gerçekten minimum aralığı sağlar.

MD hücresi (L kenarlı) ve onun periyodik yansılarının birinin köşelerinden bir çizgi çizilir ve uygun a aralığında N tane molekül buraya yerleşir. Yansı hücresinin köşesinin (h,k) indisleri öyle seçilmelidir ki moleküller arası boşluk a, çizgi yansılarının boşlukları d ile yakın olmalıdır. Basitleştirmek için k=1 seçilir ve aşağıdaki şartı sağlar.

$$a = \frac{L\sqrt{h^2 + 1}}{N} \approx \frac{L}{\sqrt{h^2 + 1}} = d \Rightarrow h \approx \sqrt{N - 1} \quad (3.25)$$

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

Formül 3 boyuta genişletilebilir ve moleküler ve “çizgi-arası” boşluklar a, d_y ve d_z aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\begin{aligned} a &= \frac{L}{N} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \\ d_y &= L \frac{\sqrt{k^2 + l^2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ d_z &\approx L \frac{l}{k} \end{aligned} \quad (3.26)$$

“Eşit boşluk” gereksinimleri yaklaşık olarak aşağıdaki gibi yazılır.

$$\begin{aligned}
h &\approx N^{2/3} \\
k &\approx N^{1/3} \\
l &\approx 1
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Bu denklem (3.26)'de yerine yazıldığında,

$$a \approx d_y \approx d_z \approx LN^{-1/3} \tag{3.28}$$

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

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

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

3.3.16 Başlangıç Hızları

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

$$p(v_{ik}) = \left(\frac{m_k}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{m_k v_{ik}^2}{2k_B T} \right) \tag{3.29}$$

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

$$v_{ik} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_k}} R_{ik} \quad (3.30)$$

Açısal hızın her bileşeni bir olasılık dağılımına sahiptir.

$$p(\omega_{ik}^p) = \left(\frac{I_{ik}}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{I_{ik} (\omega_{ik}^p)^2}{2k_B T} \right) \quad (3.31)$$

Bu denklem rasgele hız atayarak kesinleştirilir.

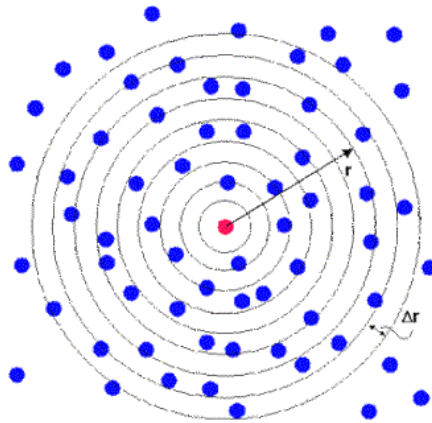
$$\omega_{ik}^p = \sqrt{\frac{k_B T}{I_{ik}}} R_{ik} \quad (3.32)$$

3.4 Statik ve Dinamik Özellikler

3.4.1 Radyal Dağılım Fonksiyonu

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

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



Şekil 3.4 Merkezde seçili bir atom ve etrafında çizilen sabit aralıklı daireler gösterilmektedir.

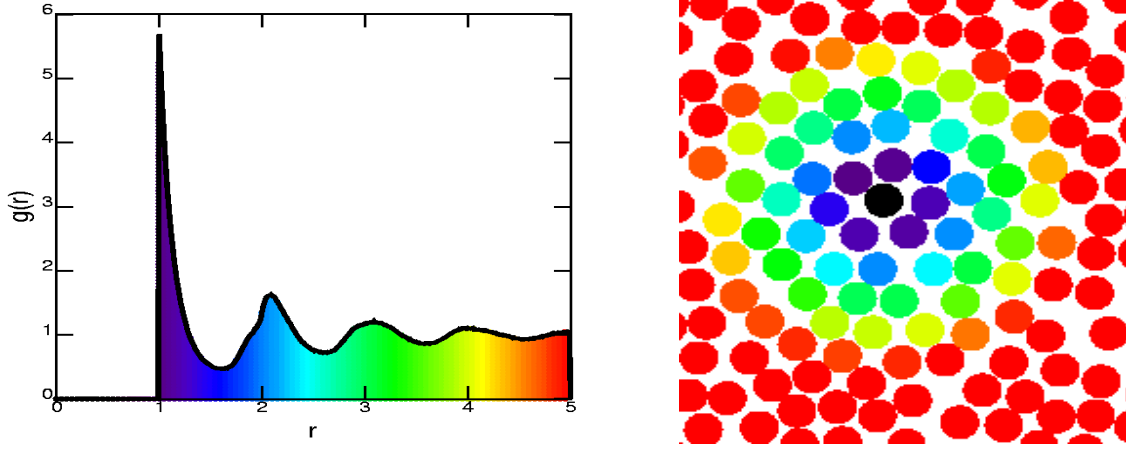
Küresel kabuklar yardımıyla radyal dağılım fonksiyonu hesabı yapılır.

RDF hesaplanması basit bir fonksiyondur. Sistemde bir referans atom seçin ve merkezleri aynı küreleri ardı ardına çizin. Küre kabukları arasındaki mesafe $\Delta \vec{r}$ olsun. Düzenli aralıklarla sistemin fotoğrafı çekilsin ve küre kabuklarındaki atom sayısı her bir fotoğraf için sayılsın. Simülasyon sonunda (tüm simülasyon boyunca elde edilen değerlerden) her bir kabuktaki ortalama atom sayısı hesaplansın. Bu elde edilen rakam her bir kabuğun hacmine ve sistemdeki ortalama atom sayı yoğunluğuna bölünsün. Bu sonuç bize RDF'yi verir. Matematiksel formülü şöyledir:

$$g(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{4\pi \vec{r}^2 \rho \Delta \vec{r}} \quad (3.33)$$

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

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



Şekil 3.5 Radyal dağılım fonksiyonunun sembolik gösterimi. Sağda görülen şekil, soldaki grafiğe karşılık gelen iki boyutlu moleküler bir sistemdir.

Şekil (3.5)'te, $g(\vec{r})$ grafiği 2 boyutlu disklerden oluşan sistemden elde edilmiştir. Fonksiyon tüm parçacık çiftleri için hesaplanmıştır. Fakat daha iyi yorumlamak için siyah renkle gösterilen bir referans parçacık alalım. Bunu çevreleyen parçacıklar mesafeye bağlı olarak siyah renkten başlamak üzere renklendirilmiştir. Örneğin 5 tane parçacık mor renkle gösterilmiştir ve 1 mesafesinde öne çıkan tepeye karşılık gelir. Birkaç tane parçacık koyu mavi renkle gösterilmiştir bu da 1.5 mesafesindeki konuma karşılık gelir. Açık mavi renkte ise biraz daha fazla sayıda parçacık vardır bu da 2 mesafesindeki en yakın ikinci tepeye karşılık gelir. Daha da ileri gidersek, yeşil parçacıklar üçüncü en yakın komşuyu, sarı parçacıklar da dördüncü en yakın komşuyu gösterir. Bundan sonraki tüm parçacıklar kırmızı ile gösterilmektedir ve $g(\vec{r})$ grafiğinden de görüldüğü gibi 1 sabit değerine doğru ilerler.

3.4.2 Difüzyon Sabiti, Brownian Hareketi

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

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

$$n(z) = n(0) \exp(-mgz/k_B T) \quad (3.34)$$

ve ortalama yükseklik

$$\langle z \rangle = k_B T / mg \quad (3.35)$$

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

Sayı yoğunluğu dağılımı (3.35) daha da genel halde şöyle yazılır.

$$n(z) = n(0) \exp(-F_z / k_B T) \quad (3.36)$$

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

$$J = -D \frac{\partial n(z)}{\partial z} = \frac{DF}{k_B T} n(z) \quad (3.37)$$

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

$$n(z)v \quad (3.38)$$

Burada v , uygulanan F kuvveti tarafından oluşturulan hızdır. (3.37) ve (3.38) denklemlerini birbirine eşitleyerek Einstein ilişkisini buluruz.

$$v = DF / k_B T \quad (3.39)$$

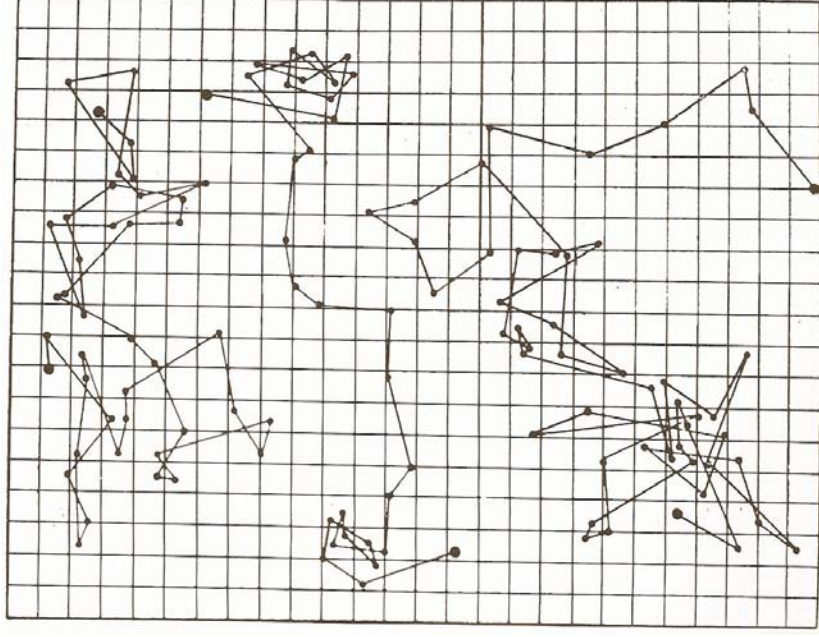
Bu sonuç, “ters yönlü” difüzyon ve uygulanan kuvvet alanı tarafından oluşturulan akımın dengelendiği yerlerde uygulanır.

η viskozluğuna sahip sıvının içinde r yarıçaplı küresel parçacıkların bulunduğu özel durum için (kuvvet ve hız Stokes denklemi ile ilişkilidir) F ve v denklem (3.39)’ dan çıkartılırsa (3.40) denklemi elde edilir.

$$D = k_B T / 6\pi r \eta \quad (3.40)$$

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

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



Şekil 3.6: 30 saniye aralıklarla gözlenen su içindeki parçacıkların konumları (Perrin, 1909).

(3.40) denkleminde verilen Stokes-Einstein difüzyon sabiti ile ortalama kare parçacık yer değiştirmesi (3.41) denklemi ile verilir.

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 n(x,t) dx = 2Dt \quad (3.41)$$

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = 2Dt = k_B T t / 3\pi r \eta \quad (3.42)$$

(3.42) ifadesi Einstein tarafından çıkarılmıştır. Bu ifade sadece ölçülebilen değerler içerir ve bundan dolayı Brownian hareketi ve difüzyon hareketi ile ilgili teorileri doğrulamak için kullanılır. Brownian hareketi ile ilgili deneyler difüzyon teorisi ile çok iyi uyum içerisindedir.

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

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_a t} \left\langle \sum_{j=1}^{N_a} [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]^2 \right\rangle \quad (3.43)$$

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

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

$$D = \frac{1}{3N_a} \int_0^\infty \left\langle \sum_{j=1}^{N_a} \vec{v}_j(t) \cdot \vec{v}_j(0) \right\rangle dt \quad (3.44)$$

Bu iki tanım birbirine tamamen eşittir ancak bu çalışmada hız-auto korelasyonunu bulmayacağımız için (3.44) denkleminde yararlanmayacağız.

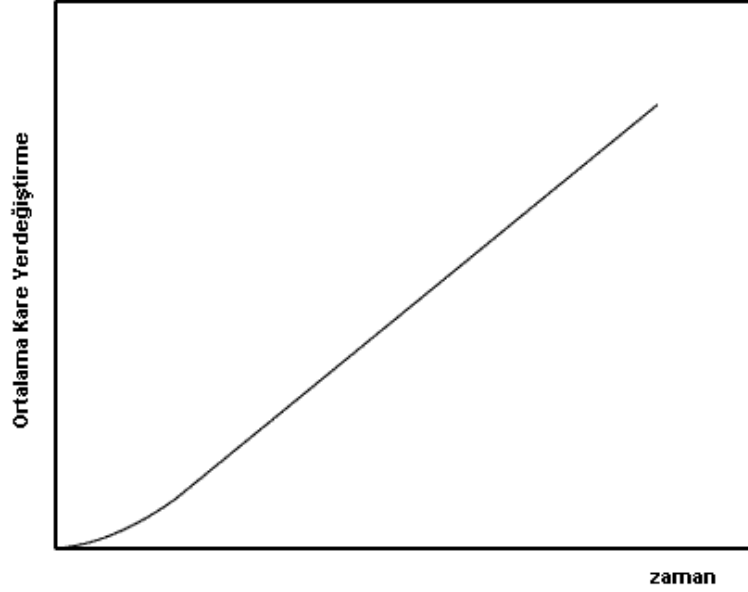
3.4.3 Ortalama Kare Yer Değiştirme (Mean Square Displacement MSD)

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

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

Moleküler bir sistemde, moleküller 3 boyutta hareket ederler fakat aynı yöntemler burada da uygulanabilir. Aynı zamanda birçok molekülün de sistemde var olduğunu düşünersek hepsi için ortalama kare yer değiştirme hesaplanır. Ölçülebilen bir büyüklük olan difüzyon sabitiyle olan ilişkisi de bu önemi artırır.

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



Şekil 3.7 MSD grafiğinin lineer davranışı açıkça görülmektedir. Eğer grafiğin eğimi bulunursa D difüzyon sabiti bulunabilir.

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

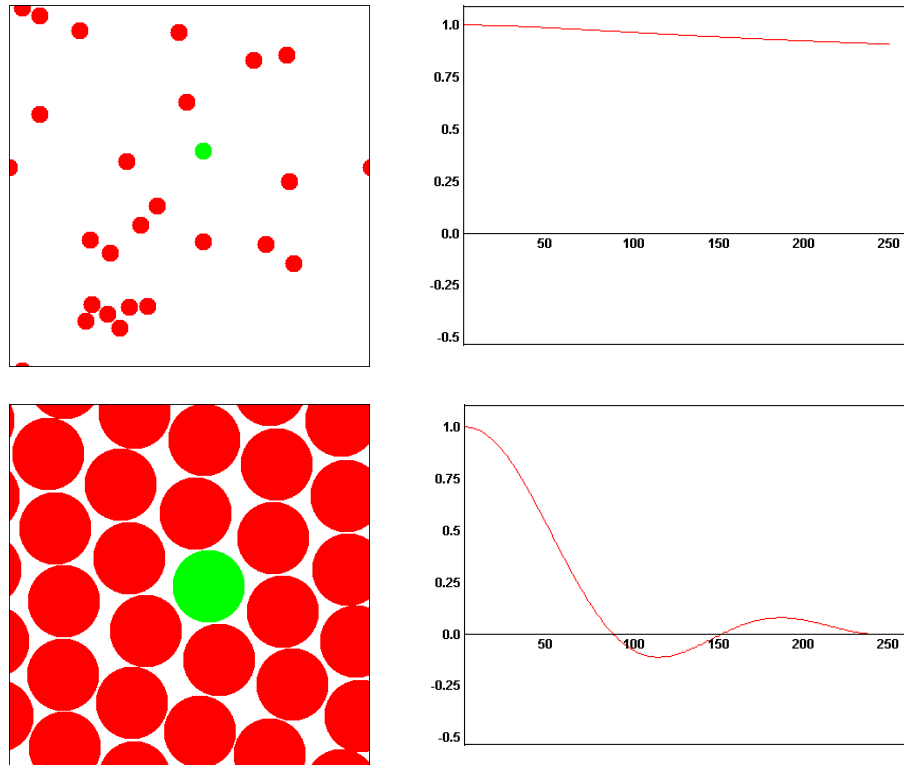
3.4.4 Korelasyon (İlişki, İlgileşim, Bağıntı) Fonksiyonu

Bir değerdeki değişim diğer bir değeri de aynı yönde değiştiriyorsa bu iki veri arasında bir ilişki vardır denir. Örneğin, eğer tanınmış bir analist borsanın yükseleceği yönünde bir tahminde bulunursa ve borsa yükselirse raporun borsanın artışıyla pozitif ilişkili olduğunu söyleyebiliriz. Bu iki veri ters korelasyonda da (anti-correlated) olabilir. Birindeki değişim diğerinde ters bir etki de yaratabilir.

İlişki fonksiyonları zamana bağlı verileri araştırmanın önemli yöntemidir. Birçok alanda olduğu gibi moleküler dinamik'te bize yardımcı bir araçtır. Zamana bağlı iki adet özelliğimiz olsun: $A(t)$ ve $B(t)$ olarak gösterilsin. İki fonksiyon arasında bir ilişki olduğundan şüphe edildiğini farz edelim. Bir fonksiyonda bulunan herhangi bir zaman adımıdaki değer, diğer bir fonksiyonda herhangi bir zaman adımı sonraki değeri değiştirsin. Diğer bir deyişle sebep

sonuç ilişkisi olsun. Böyle bir olay nasıl ispat edilebilir? Korelasyon fonksiyonu yardımıyla bunu yapabiliriz.

İlişki fonksiyonuna verilebilecek en iyi örneklerden biride oto korelasyon fonksiyonudur. Bu fonksiyon içinde bulunan rasgele olmayan ve kendini tekrar eden yapıları bulmak amacıyla kullanılır. Veriler rasgele değilse uygun zaman serisi buradan bulunabilir. Örneğin bir gürültü içine gizlenmiş peryodik bir sinyali bulmak için kullanılabilir. Korelasyon fonksiyonuna bir örnek hız oto korelasyon fonksiyonudur. $A(t)$ parçacığın hızı ve $B(t)$ aynı parçacığın belli bir zaman sonraki hızıdır. Bir atomun hızının kendisiyle ilişkisini gösterir. Sonuçlar bize atomun hareketinde atomlar arası kuvvetleri neyin etkilediğini gösterir (eğer herhangi bir kuvvet yoksa atomun hızı hiçbir zaman değişmez ve tüm zaman boyunca korelasyon değeri sabit bir değerde kalır.).



Şekil 3.8 Şekilde ilk durumda ilişki devam eder. İkinci durumda ise hızla sönümlenir.

Örnek olarak hız oto korelasyon fonksiyonuna değinelim. İki farklı yoğunlukta iki boyutlu katı küre potansiyelinin geçerli olduğu moleküler sistem ve bunlara karşılık gelen grafik Şekil (3.8)' de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kısa zamanlarda kuvvetler fazla etkiye sahip değildir ve ilişki yüksektir, fakat atom komşularıyla etkileştiği sürece hız değişir ve ilişki azalır. Korelasyon fonksiyonu bundan dolayı, atomik hareketlerde ki zaman ölçeklerini ortaya çıkarır örneğin ortalama bir atomun diğer bir atoma çarpma zamanı buna bir örnek olarak verilebilir. İkinci şekilde ki yüksek yoğunluklu sisteme baktığımızda sıfır zamanındaki

korelasyon değerinden negatif bir değere hızla düştüğü ve devamında zamanla sıfır etrafında titreştiği görülmektedir. Korelasyon fonksiyonunun sıfıra doğru hızla sönümlenmesi artık atomun ilk durumdaki hızının yönü ve büyüklüğü ile bir ilgisinin kalmadığını ve yeni bir hız büyüklüğüne ve yönüne artık sahip olduğunu bize gösterir. Bu ilişki fonksiyonuna daha sonra tekrar değinilecektir.

3.4.4.1 Korelasyon Fonksiyonunun Bulunması

Zamana bağlı bir korelasyon fonksiyonunun bulunması şöyle yapılabilir. İlk önce moleküler dinamik simülasyon da A ve B özelliklerine sahip ardı ardına zaman içinde üretilen değerleri alıyoruz. Bu da iki küme halinde veridir (A(i) ve B(i)). Burada ki i indisi her bir değer için hesaplandığı zamanı bize verir ve i değeri 1 den N gibi büyük bir sayıya doğru ilerler. Böyle bir kümeye dizi denir ve uzun sütunlar halinde rakamlar içerir. C(i), korelasyon fonksiyonunun değerini verir. Dizinin ilk elemanı C(1) dir ve

$$C(1) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A(i)B(i) \quad (3.45)$$

bunun anlamı, dizinin her A(i) elemanı ona karşılık gelen B(i) elemanı ile çarpılır ve sonuçlar tek bir değer olacak şekilde toplanır. Sonrada N'ye bölünür. Değer bir anlamda çarpım değerlerinin ortalamasıdır.

$$\frac{1}{N} [A(1)B(1) + A(2)B(2) + \dots + A(N)B(N)] \quad (3.46)$$

Korelasyon dizisinin 2. değeri için benzer bir yöntem izlenir. Aynı indise sahip olanları çarpmak yerine (A(i)B(i) gibi) 1 farklı indisleri çarpılır,

$$C(2) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} A(i)B(i+1) \quad (3.47)$$

$$\frac{1}{(N-1)} [A(1)B(2) + A(2)B(3) + \dots + A(N-1)B(N)] \quad (3.48)$$

C(i) ' nin diğer değerleri benzer yollar ile bulunabilir. A(i)B(i+2) bize C(3) ü verir, A(i)B(i+3) bize C(4) ü verir. Özetlemek gerekirse,

$$C(j) = \frac{1}{(N+1-j)} \sum_{i=1}^{N+1-j} A(i)B(i+j-1) \quad (3.49)$$

Tüm bu işlemlerin sonucunda zaman ilişkili bir dizi oluşur ve bize korelasyon fonksiyonunu

verir. Böyle bir fonksiyonun anlamı nedir? Açıktır ki ilk değer $C(1)$, $A(i)$ ve $B(i)$ 'nin çarpımlarının ortalamasıdır. Eğer bu iki değer arasında bir ilişki yoksa ve hem pozitif hem de negatif değer alabileceğini farz edersek (ortalama A değerinden $A(i)$ ve B değerinden $B(i)$ değerini çıkararak) o zaman ortalama pozitif ve negatif değerli rasgele sayıların toplamı sıfıra doğru gider. Diğer taraftan, eğer $A(i)$ ve $B(i)$ tamamıyla ilişkili ise çarpım her zaman aynı işarete sahiptir ve toplam büyük bir pozitif veya negatif değerdir. Böylece $C(1)$ in sıfırdan farklı değeri A ve B fonksiyonları arasında bir ilişki olduğunu gösterir.

A ve B değerleri ilişkili olsun ancak aralarında belli bir gecikme ile bu ilişki var olsun. Bu durumda en güçlü ilişki $A(i)$ değeri ile $B(i+j)$ arasında olur yani j kadar zaman gecikmesi meydana geldiğinde olur. Diğer bir deyişle ilişki değeri kendini $C(j)$ lerde $C(1)$ 'e göre daha çok gösterir. Devam edersek, eğer tüm ilişki fonksiyonu bulunursa (örneğin mümkün tüm j değerleri düşünülürse) A ve B fonksiyonları arasında ilişki olup olmayacağı görülecektir ve tam olarak bu ilişkinin ne kadar gecikmeli olduğu görülecektir. Olayın doğasında ilişki varsa, korelasyon fonksiyonu bunu ortaya çıkaracaktır.

3.4.5 Hız Oto Korelasyon Fonksiyonu

Hız oto korelasyon fonksiyonu, zamana bağlı korelasyon fonksiyonları arasında önemli bir örnektir ve moleküler dinamik sistemlerin dinamik süreçlerinin altında yatan doğayı verir. Moleküllerin çarpışmaları ile ilgili bilgiyi içerir. Ortalama kare yer değiştirme gibi difüzyon sabitide elde edilebilir. Moleküllerin hareketinden katı mı, sıvı mı yoksa gaz mı olduğunu ayırmamızda yardımcı olur. Moleküllerin çarpışmalarında ki zaman ölçeğini de sağlar. Hesap aşağıdaki şekilde yapılır.

Herhangi bir başlangıç zamanında hızın üç bileşeni saklanır,

$$V_i = (V_x(t_0), V_y(t_0), V_z(t_0)) \quad (3.50)$$

Sistemdeki her i atomu için geçerlidir. VAF'ye ilk katkıyı $t=0$ değerinden hesaplayabiliriz. En basit şekli ile tüm atomlar için $V_i \cdot V_i$ skaler çarpımının ortalamasıdır.

$$C_V(t=0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [V_i(t=t_0) \cdot V_i(t=t_0)] \quad (3.51)$$

Simülasyonun $t = t_0 + \Delta t$ adımına karşılık gelen hızlar,

$$V_i = (V_x(t_0 + \Delta t), V_y(t_0 + \Delta t), V_z(t_0 + \Delta t))_i \quad (3.52)$$

Şimdi hız oto korelasyon fonksiyonunun bir sonraki adımını hesaplayalım,

$$C_V(t = \Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [V_i(t = t_0) \cdot V_i(t = t_0 + \Delta t)] \quad (3.53)$$

Bu süreci her bir adım için yaparız ve fonksiyonun her bir noktasını adım adım buluruz.

$$C_V(t = n\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [V_i(t = t_0) \cdot V_i(t = t_0 + n\Delta t)] \quad (3.54)$$

$$C_V(t) = \langle V_i(0) \cdot V_i(t) \rangle \quad (3.55)$$

Hesaplama sabit bir n değerinde bittiğinde yeni bir zaman başlangıç noktası (orijini) belirlenir ve hesaplamalar tekrar yapılır. Sonuç olarak hız oto korelasyon fonksiyonu yazılmış olur.

Hız oto korelasyon fonksiyonunun anlamı nedir ve sistem hakkında bize neler söyleyebilir? Sıfır anında tek bir atom düşünün, o anda i atomunun hızı V_i olur. Eğer sistemdeki atomlar birbiriyle etkileşmezler ise Newton yasaları bize atomun her zaman hızının sabit olacağını söyler. Bu, $C_V(t)$ grafiğinin tüm noktalarının aynı değere sahip olacağını söyler ve tüm atomlar böyle davranırsa grafik yatay bir doğru izler (Şekil 3.8). Buradan da anlaşıldığı gibi hız oto korelasyon grafiğinin yatay bir seyir izlemesi sistem içinde çok zayıf kuvvetlerin varlığını gösterir.

Diğer taraftan, kuvvetlerin küçük ama ihmal edilemez olması hızı nasıl etkiler? Zayıf kuvvetlerin etkisi altında hızın yönü ve büyüklüğü derece derece etkilenir. Bu durumda hız azaldıkça $V_i(t = t_0)$ 'ın $V_i(t = t_0 + n\Delta t)$ ile skaler çarpımı ortalama olarak azalacaktır. (İstatistik mekanikte, hız zamanla ilişkisizleşir, bu da atomun başlangıç hızını unuttuğunu söylemekle aynı şeydir.) Böyle sistemlerde hız oto korelasyon grafiği eksponansiyel azalma gösterir. Zayıf kuvvetlerin ortaya çıkması yavaş yavaş hız ilişkisini yok eder. Gaz molekülleri için benzer şeyler de söylenebilir.

Peki moleküller arası kuvvet güçlü olursa ne olur? Güçlü kuvvetler, yüksek yoğunluklu sistemlerde daha belirgindir. Örneğin katılar ve sıvılar buna örnek olarak verilebilir çünkü atomlar birbirine yakın bir şekilde sıralanmışlardır. Bu durumda atomlar çekici ve itici kuvvetler arasında yeni denge noktaları ararlar çünkü bu konumlar enerjinin değişimi dikkate alındığında en dengeli yerlerdir.

Katılar da bu nokta net, belirgin ve daha dengelidir. Atomlar konumlarından ayrılmazlar. Bundan dolayı hareketleri titreşim şeklindedir, atom ileri ve geri hareket eder, hızlarını her bir

titreşim sonunda tersine çevirirler. Hız oto korelasyon fonksiyonunu hesaplırsak elde edeceğimiz fonksiyon, pozitif değerden negatif değere ve daha sonra tekrar pozitif olma üzere titrer. Titreşimler aynı genliğe sahip olmazlar, ancak zamanla azalırlar çünkü bozucu etkiler atom üzerine sürekli etkir ve titreşimin mükemmelliğini bozar. Şekil sönümlü harmonik titreşiciye benzer.

Sıvılar da katılar gibi davranırlar fakat atomların sabit düzenli konumları yoktur. Difüze olabilen bir hareketin tüm titreşimli hareketleri hızla bozabilecek etkisi vardır. Hız oto korelasyon fonksiyonu bundan dolayı sifıra gitmeden önce çok sönümlü bir hareket izlenimi verebilir (sadece tek bir minimuma sahip fonksiyon). Eğer bir VACF’de tek minimum varsa basit olarak bu iki atom arasındaki çarpışma olarak düşünülebilir ve sonrada bu iki atom seker ve uzaklara doğru difüze olurlar.

3.4.6 Stres Oto Korelasyon Fonksiyonu ve Viskozite

Hız oto korelasyon fonksiyonu doğrudan hesaplanabilir bir sayıdır çünkü hız dinamik bir değerdir. Daha da ötesi tek parçacık fonksiyonu olduğundan istatistiksel doğruluğu tüm atomlar üzerinden ortalaması alınarak artırılabilir. Aynı şekilde tek parçacık fonksiyonu olduğu içinde hesaplanması zaman alır. Şimdi ise daha kolay olan ancak daha düşük doğrulukla bulunan korelasyon fonksiyonlarına dönelim (kolektif fonksiyonlar).

Kolektif fonksiyonlara örnek olarak mikroskopik stres tensörünü düşünebiliriz.

$$J = \begin{bmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.56)$$

Burada $J_{\alpha\beta}$ elemanı β yönelimli momentumun α yönüne taşıma oranını bize verir. Momentum taşıması için şöyle bir ilişki gösterilebilir: İki uzun tren düşünün her ikisinde aynı yönde ilerliyor olsun. İkisi de birbirine paralel iki yolda ilerlesin. Bir tren diğerinden daha hızlı ilerliyor olsun. β trenlerin gittiği yönü temsil etsin ve α bir trenden diğerine, β ’ya dik yolu temsil etsin. Trenler yan yana iken posta paketleri birinden diğerine atılsın. Ancak paket atıldığında β momentumu $\pm \alpha$ yönünde taşınmış olur. Bundan dolayı, hızlı trenden torba atıldığında yavaş olanı hızlandıran bir itme meydana gelir. Ters düşünülüğünde yavaş olandan atılan paket hızlı olanı yavaşlatır. Bu ilişki sistemde şöyle karşılığı vardır,

Hızlı tren $\Leftrightarrow$ boru merkezinde akan sıvı

Yavaş tren $\Leftrightarrow$ boru kenarında akan sıvı

Posta paketleri $\Leftrightarrow$ moleküller

Bundan dolayı sıvının bir bölgesindeki moleküller bir başka yere hareket ederse momentumda taşır. Yavaş hareket eden sıvının bölgesine girdiğinde hızlı moleküller ortamın ortalama momentumunu artırır ve terside geçerlidir. Momentum transferi hareket halinde ki ortamlarda gerçekleşebileceği gibi durgun ortamlarda da gerçekleşir. Ancak tabi ki akmayan maddelerde momentum transportunun ortalama değeri sıfırdır.

Tren örneğine bakarsak, posta paketlerinin fırlatılması trenin hareketine iki şekilde katkıda bulunur: kendi momentumunun katkısı (moleküler hareket) ve çarpması sonucu oluşan itme (moleküler kuvvetler). Bundan dolayı her stres tensör elemanı, hem kinetik hemde potansiyel kısımdan oluşur.

$$J_{\alpha\beta} = m \sum_i^N V_{i\alpha} V_{i\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij\beta} F_{ij\alpha} \quad (3.57)$$

burada m atomik kütledir, $V_{i\alpha}$, i . atomun α bileşenidir. $r_{ij\beta}$ değeri i ve j atomlarını birleştiren r_{ij} vektörünün β bileşenidir. $F_{ij\alpha}$ ise j atomunun, i 'ye uyguladığı kuvvetin α bileşenidir. Homojen izotropik cisimler için stres tensörünün köşegenlerinin zaman ortalaması (virial teoremine göre) basınçtır,

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{\alpha=x,y,z} J_{\alpha\alpha} \right\rangle = PV \quad (3.58)$$

burada köşegen olmayan elemanların zaman ortalaması sıfıra gider ,

$$\langle J_{\alpha\beta} \rangle = 0 \quad \alpha \neq \beta \quad (3.59)$$

Stres oto korelasyon fonksiyonu diyagonal olmayan elemanlardan oluşur.

$$\eta(t) = \frac{\rho}{3kT} \frac{1}{N} \sum \langle J_{\alpha\beta}(t_0) J_{\alpha\beta}(t_0 + t) \rangle \quad (3.60)$$

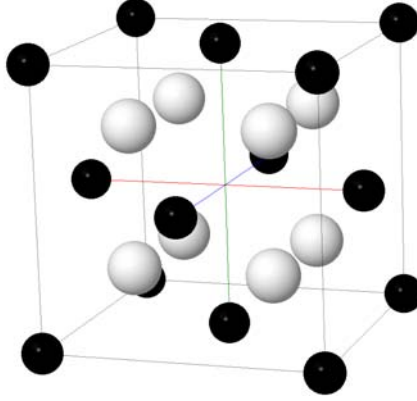
burada ki hesapla $\alpha\beta (= xy, yz, zx)$ indislerine sahip üç terim toplanır. $J_{\alpha\beta}$ iki terimin toplamıdır ve $\eta(t)$ korelasyon fonksiyonuna üç terimin katkısı vardır: (i) kinetik terimdir ve bu atomik hareketlerin neden olduğu momentum taşımalarının (transportunun) ilişkisini ölçer (ii) potansiyel terimdir ve atomlar arası kuvvetlerin neden olduğu momentum taşımalarının (transportunun) ilişkisini ölçer ve (iii) çapraz terim, atomik hareketlerin ve kuvvetlerin birbirlerine etkilerini ölçer. Kinetik terim, gaz yoğunluklarında $\eta(t)$ fonksiyonu içinde baskın

rol oynar.

4. SONUCLAR ve TARTIŞMA

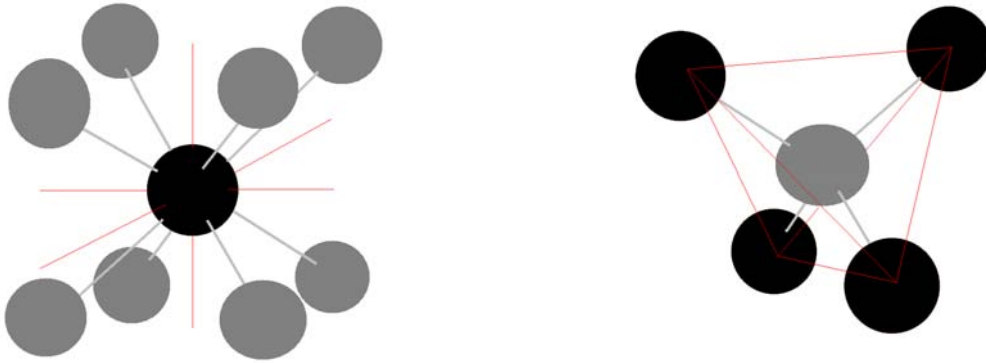
4.1 Uranyum Dioksit'in Yapısı

Kristal haldeki uranyum dioksit florit, CaF_2 , yapıya sahiptir. Birim hücreinde dört uranyum ve sekiz oksijen atomunu içerir.



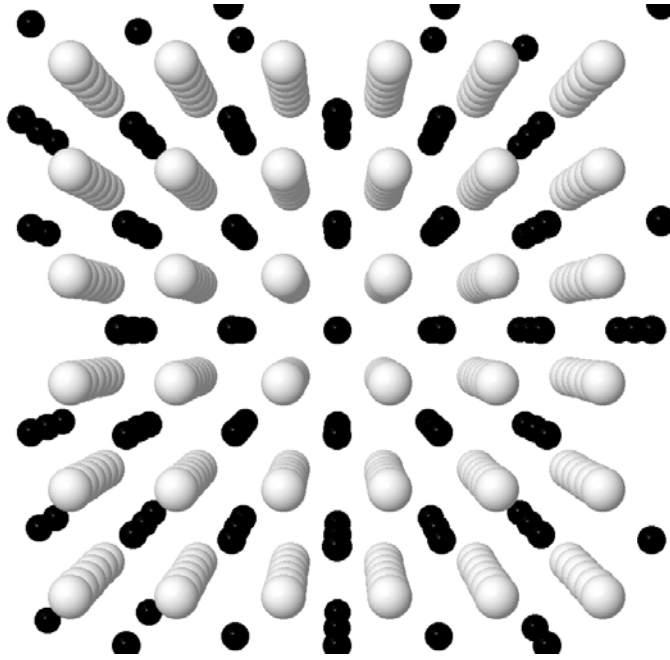
Şekil 4.1 Siyah renk ile temsil edilen uranyum iyonlarıdır. Gri renk ile temsil edilen oksijen iyonlarıdır.

Koordinasyon geometrisi; her bir uranyum atomu kendini çevreleyen ve bir küpün köşegenlerini işgal eden sekiz oksijenin merkezinde bulunmaktadır. Ayrıca her bir oksijen iyonunun etrafında dört uranyum iyonu bir tetrahedron'un köşelerinde bulunmaktadır.



Şekil 4.2: Siyah renk Uranyum'u ve gri renk ise oksijeni temsil etmektedir. a) Uranyum atomu bir küpün köşelerine yerleşmiş sekiz oksijen atomunun ortasında bulunmaktadır. b) Oksijen atomu ise bir tetrahedron'un köşelerine yerleşmiş dört uranyumun merkezinde bulunmaktadır.

Birim hücrede bulunan dört molekül kübik simetriye sahiptir ve $O_h^5(Fm3m)$, $[\text{U}^{4+}: (4a), (0,0,0); \text{yüzey merkezli ve } \text{O}^{2-}: (8c), \pm(1/4,1/4,1/4); \text{yüzey merkezli}]$ (Wyckoff, 1963).



Şekil 4.3 Simülasyon kutusu.

4.2 Simülasyon Koşulları

Bilgisayar simülasyon hesabımızı tanınmış bir program olan MOLDY yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Refson, 2000). Uzun erim kuvvetlerin toplamı için Ewald toplamı yöntemi kullanılmıştır. İyonların konumları, hızları ve ivmeleri hesaplanırken Newton hareket denklemleri, Beeman algoritması yardımıyla integrali alınmıştır. Adım aralığımız $\Delta t=1$ fs dir.

Simülasyon aranan özelliğe bağlı olarak birkaç farklı şekilde yapılmıştır: 0 K deki durum denklemi, bulk modülü, elastik modülleri (C11 ve C12) hesabı için $4 \times 4 \times 4$ birim hücrelerinden oluşan simülasyon kutusu kullanılmıştır. Kutu içerisinde 768 iyon (256 U ve 512 O) bulunmaktadır.

Radyal dağılım fonksiyonu, koordinasyon sayısı, ortalama kare yerdeğiştirme, hız oto korelasyon fonksiyonu ve difüzyon sabiti hesapları gibi statik, dinamik ve geçiş (transport) özellikleri bulunurken hazırladığımız simülasyon kutusu $3 \times 3 \times 3$ birim hücreden oluşur. Simülasyon kutusu 324 parçacıktan (108 U ve 216 O) meydana gelir. Toplam simülasyon adım sayısı 5×10^4 adımdır. Sistem 10ps' de dengeye ulaşır. Sistem dengeye ulaştıktan sonra 40 ps boyunca bilgisayar'a veri kayıt edilir. Verilerden yola çıkarak hesaplanması istenilen özellikler bulunur. Simülasyon sıcaklığı 300K'den katı durumdan başlatılmış ve 100'er kelvin artırılarak 3200K'e kadar çıkılmıştır. 300K dışındaki tüm simülasyonlar bir önceki sıcaklıkta ki sistemin son durumundan başlatılmıştır şöyle ki 600K sıcaklığında gerçekleştirilen simülasyon başlangıç değerleri 500K'in son durumundan alınır. Simülasyonlar, sabit basınç-

sabit sıcaklık (NPT) topluluğunda gerçekleştirilmiştir. Nosé-Hoover termostat ve Parrinello-Rahman sabit stres yöntemi kullanılarak sıcaklık ve basınç kontrol edilmiştir.

Örgü sabiti $a_0(T)$, bulk modülü $B_T(T)$, sabit basınçtaki ısı kapasitesi $C_p(T)$, sabit hacimdeki ısı kapasitesi $C_v(T)$, lineer termal genleşme kesirsel yüzdesi ve lineer termal genleşme katsayısı gibi termodinamik değerler hesaplanırken NVE topluluğunda, $4 \times 4 \times 4$ birim hücreden oluşan 756 parçacığa sahip (256 U ve 512 O) simülasyon kutusu kullanılmıştır. Simülasyon adım sayısı 1×10^5 dir. 50 ps süre ile sistemin dengeye gelmesi beklenmiş diğer 50 ps kadar bir sürede veriler toplanmıştır. Parçacıkların başlangıç durumu tüm sıcaklıklar için katı durumdur. 3120K ve üzeri sıcaklıklarda bu hesaplar yapılırken başlangıç durum sıvı alınmaktadır. Şunu da belirtmek gerekir ki, örgü sabitini bu şekilde elde edilebileceği gibi NPT topluluğu uygulaması yaparak da elde edilebilir.

Sıvı halde, stres oto korelasyon fonksiyonu ve viskozite katsayısı hesabı yapılırken başlangıç durumu sıvı alınır. Simülasyon NVE topluluğunda gerçekleştirilir. Yoğunluk değerleri deneysel değerlerden alınır. Simülasyon kutusu, $4 \times 4 \times 4$ birim hücreden oluşur. 756 parçacığa sahiptir (256 U ve 512 O). 5×10^4 simülasyon adımı kullanılmıştır. 10 ps süre ile sistemin dengeye gelmesi beklenmiş diğer 40 ps kadar bir sürede veriler toplanmıştır.

4.3 Potansiyel Modeli

Katı fazdaki uranyum dioksit için şimdiye kadar birçok yarı deneysel potansiyel modeli geliştirilmiştir. Bu potansiyellerden bazıları yüksek sıcaklıklarda temel özelliklerin bazılarını vermezler. Tüm bu modeller iki ana gruba ayrılabilir. Birinci grupta katı iyon modeli, ikinci grupta ise kabuk-çekirdek modeli bulunmaktadır.

Katı iyon modeline göre iyonlar kütleli ve noktasal yükler olarak tanımlanabilir. Kullandığımız potansiyelde bu gruba girer. Simülasyonlar genelde kabuk-çekirdek modeline göre çok daha hızlı ilerler çünkü kabuk hareketi katı iyon modelinde hesaba katılmaz. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda katı iyon modeli olarak Buckingham, Buckingham-4 ve Buckingham+Morse potansiyelleri kullanılmıştır.

Kabuk-çekirdek modelinde ise atomlar kütleli noktasal yükler gibidir. Noktasal olarak varsaydığımız kısımda atom çekirdeği ve içteki elektron kabukları vardır. Bu kısım kütsüz bir kabuğa yay ile bağlıdır. Kabuk, valans elektronlarını temsil eder. Elektrostatik etkileşimler her ikisi üzerinde de etkilidir ancak kısa erim kuvvetleri sadece kabuklar arasında etkilidir.

Tüm bu potansiyellerin karşılaştırması Govers vd. (2007, 2008) tarafından yapılmıştır. Makalenin sonuç kısmında UO_2 'nin yapısal, transport (taşıma) ve termal özellikleri verecek aynı zamanda faz geçişini de gösterebilecek tek bir potansiyel yoktur denilmiştir.

Biz burada daha öncede Vashishta ve Rahman (VR) (1978) tarafından kullanılan yarı deneysel potansiyeli kullanacağız. Nedeni tam olarak anlaşılamamasına karşın bu yarı deneysel potansiyel yardımıyla süperiyonik bir malzeme olan UO_2 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri katı ve aynı zamanda sıvı fazda dahi bulunabilmiştir.

VR potansiyeli şöyle verilebilir,

$$\phi_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + \frac{A_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)^{\eta_{ij}}}{r^{\eta_{ij}}} - \frac{P_{ij}}{r^4} - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (4.1)$$

Potansiyeldeki ilk terim sistemin elektriksel olarak nötr olmasına dikkat edilerek seçilmiş q_{ij} etkin yükleri arasındaki etkileşmeyi veren coulomb terimidir. İkinci terim iyonların en dış kapalı kabuklarının üst üste binmesinden kaynaklanan itmeyi gösterir. Burada A_{ij} itme gücünü ve η_{ij} sertliğini verir. σ_i ve σ_j kristal yapısından elde edilen iyonların yarı çaplarını verir. Üçüncü terim monopol – indüklenmiş dipol etkileşmesidir. Bir monopolün, polar olmayan bir atoma yaklaşması sonucu valans elektronlarını etkileyerek dipol hale getirmesi sonucu oluşur. Bu şekilde aralarındaki potansiyel enerji azalma gösterir. Dördüncü terim ise van der Waals etkileşmesidir. Bu terim indüklenmiş dipol – indüklenmiş dipol etkileşmesi sonucu ortaya çıkar. Tüm atomlarda hatta kapalı kabuğa sahip asal gazlarda bile dış kabuklarında ki elektronların titreşimleri sonucu anlık dipoller oluşması ve bunun diğer atomlarda da dipole sebep vermesi sonucu arda bir etkileşmenin doğması sonucu olur.

Çizelge 4.1 Potansiyel parametre değerleri.

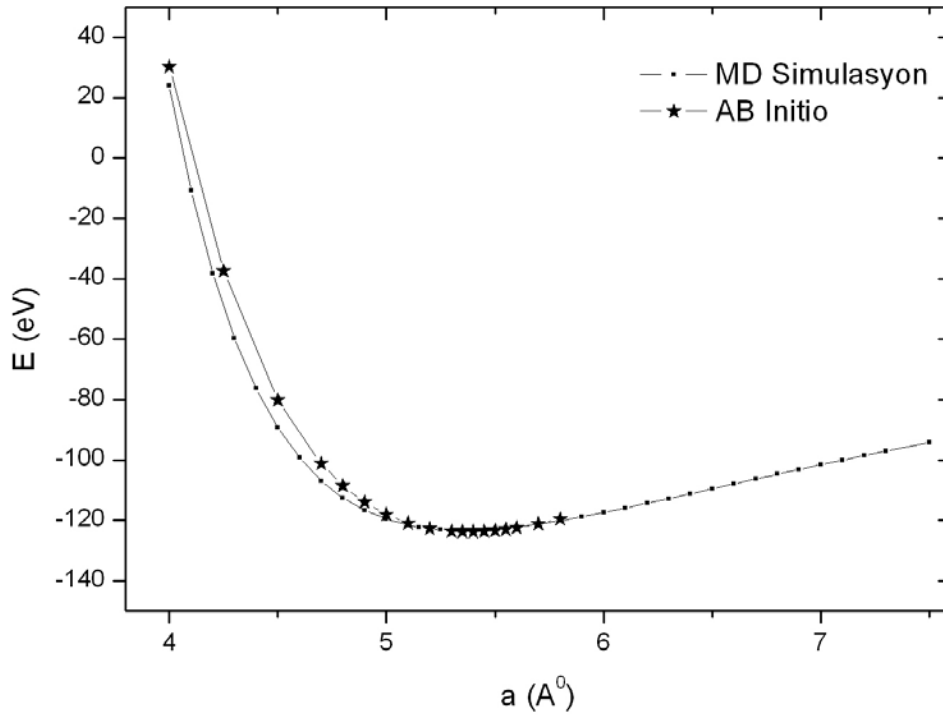
	$H(eV \times A^7)$	$P(eV \times A^4)$	$C(eV \times A^6)$
--	--------------------	--------------------	--------------------

U-U	1438.0	0.0	0.0
U-O	241.5	1.0	0.0
O-O	523.0	40.0	8.3

4.4 Potansiyel Parametre Hesabı

4.4.1 Durum Denklemi ile Örgü Sabiti ve Enerjisinin Hesaplanması

Potansiyel parametre geliştirilmesinde ve doğrulamasındaki en önemli yöntemlerden biri olan durum denklemi hesabı ve sonuçları bu kısımda incelendi. Burada O K' de toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi Şekil (4.4)' de gösterildi. Grafikten de görüldüğü gibi daha önce hesaplanan (Texas A&M Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Tahir Çağın'ın hesapları sonucu) AB Initio simülasyonu sonucuyla bizim bulduğumuz sonuç karşılaştırılarak uyumlu hale getirilmeye çalışıldı.



Şekil 4.4 Klasik moleküler dinamik ve AB Initio simülasyonu ile elde edilen enerjinin örgü sabitine göre değişimi şekilde gösterilmektedir.

Şekil (4.4)' den elde edilen örgü sabiti 5.24-5.30 Å aralığındadır (Basınç eğrisinden elde

edilen veriler ile daha kesin bir tahminde bulunabiliriz: 5.24288 Å). Deneysel verilerden ekstrapole edilerek bulunan 0 K deki örgü sabiti 5.4552 Å'dur (Govers vd., 2007). Enerji – örgü sabiti grafiğinin minimum noktası olan örgü enerjisi (bağlanma enerjisi) 126.07 eV dur. Bununla karşılaştırılabileceğimiz deneysel bir değer yoktur ancak sonucu 43.2 eV ile 105.7eV aralığında değişen birçok moleküler dinamik hesap yapılmıştır (Govers vd., 2007). Ayrıca literatürde karşılaştırılabilecek bir ab initio hesap sonucuda yoktur. Bu bakımdan bizim örgü enerjisi hesaplarımızı yine bizim bulduğumuz ab initio ile karşılaştırmış olmamız bir ilktir.

Parametre hesabı yaparken durum denklemi yardımıyla fiziksel sistemin örgü sabiti ve örgü enerjisi dışında B_0 (0 K deki bulk modülü), ve son olarak C_{11} ve C_{12} (elastik modülleri) de bulunabilir. Bundan sonraki kısımda bahsedilen hesap yapıldı ve parametrelerimizin doğruluğu takip eden bölümlerde sıralanan bu üç değer ile daha sınılandı.

4.4.2 Durum Denklemi ile Bulk Modülü (B_0) Hesabı

Genel olarak, üç adet yarı-deneysel, analitik durum denklemi vardır. Murnaghan, Birch, ve Rose veya Vinet denklemleridir (Murnaghan, 1951; Birch, 1952; Rose vd., 1984; Vinet vd., 1989). Bu denklemlerin tartışması önceki bölümlerde yapılmıştır.

Enerjinin örgü sabitine bağlılığını veren Birch-Murnaghan durum denklemi,

$$E = -E_C \left(1 + \tilde{a} + \delta \tilde{a}^3\right) e^{-\tilde{a}} \quad (4.2)$$

şeklindedir. Burada E toplam enerjidir (yani bağlanma enerjisidir). Bu denklem içerisindeki diğer parametreler şu şekildedir,

$$\tilde{a} = \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_C}}(x - 1) \quad (4.3)$$

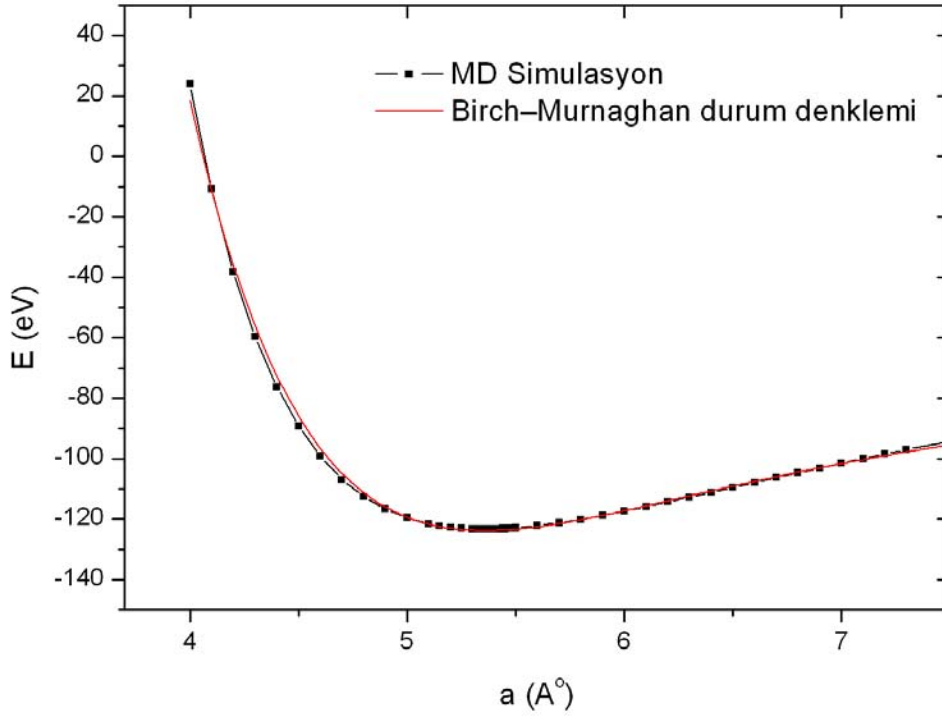
Burada $x = (V/V_0)^{1/3}$ lineer sıkıştırma oranıdır. İlk boyutsuz indirgenmiş η parametresi şöyle tanımlanır:

$$\eta = \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_C}} \quad (4.4)$$

$\tilde{a}$ ölçü uzunluğu daha basit bir formda

$$\tilde{a} = \eta (x - 1) \quad (4.5)$$

şeklindedir. Birch-Murnaghan durum denklemini, moleküler dinamik simülasyonumuzun 0 K deki enerjinin örgü sabitine göre değişimi grafiğine eğri uydurma yöntemiyle çıkıştırdığımızda elde edilen grafik,



Şekil 4.5 Enerjinin örgü sabitine göre değişimi grafiğine eğri uydurma yöntemiyle Birch-Murnaghan durum denklemini çıkıştırdığımızda elde edilen iki grafik üst üste binmiştir.

şeklindedir ve oldukça uyumlu bir görünüm sergileyen iki grafik bize buradan elde edeceğimiz parametrelerin doğruluğu hakkında fikir vermektedir. Eğri uydurma sonucu Birch-Murnaghan denkleminde elde edilen 0 K deki bulk modülü $B_0=172$ GPa' dır. Hesabımızı doğrulamak amacıyla B_0 değerini bir başka yöntem ile de hesaplayalım. Birch-Murnaghan durum denklemi sadece 0 K de geçerli olup bunun dışında tüm sıcaklıklar için genel bir ifade ile de Bulk modülü bulunabilir. İzotermal bulk modülü ifadesi şöyledir,

$$B_T(T) = -V(T) \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4.6)$$

denkleminde elde edilen bulk modülü, $B_0=171$ GPa' dır. Biri enerjiden diğeri ise basınçtan gidilerek yapılan hesap sonuçları birbirine yakın elde edilmiştir.

Literatüre bakıldığında 125 GPa ile 272.9 GPa aralığında değişen bir çok değer bulunmuştur.

Deneysel olarak bulunan değer 204 GPa'dır (Govers vd., 2007).

4.4.3 Durum Denklemi ile Elastik Modülleri (C_{11} ve C_{12}) Hesabı

Uranyum dioksit örgüsü kübik bir örgüdür ve böyle bir kristalin 3 adet bağımsız elastik modülü vardır (C_{11} , C_{12} ve C_{44}). Bunlardan ikisinin (C_{11} , C_{12}) hesabı yapılarak literatürdeki değerler ile karşılaştırılabilir. Elastik modüllerinin hesabı için yine durum denklemini kullanırız. Daha önce de elastik modülü hesabı nasıl yapılır açıklamıştık. Hesapları yapabilmek için denge halindeki örgüye küçük uzamalar uygulayarak toplam enerjideki değişimleri elde ederiz. Bu bilgiden yola çıkarak elastik modüllerini buluruz. Bu değişimler çok çeşitli olabileceği gibi modülleri bulmak için kesmeler uygulamak en kolay ve en kestirme yöntemdir. Örneğin, uzamalar sonucu 0 K de toplam enerjideki değişime bakalım. Örgüdeki küçük uzamalar ile şeklini bozarsak örgü sabiti şöyle olur,

$$\vec{a}' = (\vec{I} + \vec{\epsilon})\vec{a} \quad (4.7)$$

Genel ifadesidir. C_{11} ve C_{12} modüllerini bulmak için iki kesme yönteminden (tetragonal kesme ve ya ortorombik kesme) herhangi birini kullanabiliriz.

Tetragonal uzama özel durumu için matrisimiz,

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & e & 0 \\ 0 & 0 & (1+e)^{-2} - 1 \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

şeklinde olur. Burada uzama sonucu $\vec{a}$ örgü sabitinin (hacim korunarak) nasıl $\vec{a}'$ örgü sabitine dönüştüğü görülmektedir. $\vec{I}$, 3×3 lük birim matristir ve $\vec{\epsilon}$ tetragonal uzama bileşenlerini barındıran bir matristir. Sonuç olarak enerji değişimi,

$$\Delta E = 3V(C_{11} - C_{12})e_1^2 + O(e_1^3) \quad (4.9)$$

burada V birim hücrenin hacmidir ve ortorombik kesme,

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & -e_1 & 0 \\ 0 & 0 & e_1^2/(1-e_1^2) \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

enerji değişimi,

$$\Delta E(e_1) = \Delta E(-e_1) = V(C_{11} - C_{12})e_1^2 + O(e_1^4) \quad (4.11)$$

denklemleri ile bulunur.

Küçük uzamalar uygulayarak enerjideki değişim grafiğini elde ettik ve buradan yukarıdaki denklemlere göre eğri uydurma yöntemi ile elde ettiğimiz veriler, Tetragonal kesme için $C_{11}=311$ GPa, $C_{12}=102$ GPa'dır. Ortorombik kesme için $C_{11}=302$ GPa ve $C_{12}=107$ GPa bulunmuştur. Literatürde elde edilen sonuçlar $C_{11}=389.3$ GPa ve $C_{12}=118.7$ GPa'dır (Govers vd., 2007).

4.5 Bazı Mekanik ve Termodinamik Özelliklerin Sıcaklıkla Değişimi (a_0 , C_v , C_p , B_0 , α)

Bu kısımda bahsedilen özellikler detaylı bir biçimde Govers (2008) tarafından incelenmiştir. Çalışmada, şimdiye kadar yapılmış simülasyon ve deneysel veriler ayrıntılı bir biçimde karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda daha önce yapılmış deneysel verilerde ayrıntılı bir şekilde Fink (2000) ve uluslararası nükleer güvenlik merkezi (INSC) tarafından incelenmiştir. Biz, bu kısımda, yukarıda bahsettiğimiz makalelerdeki bazı önemli yorumlara yer verdik. Bulduğumuz veriler ile ilgili yorum yaparken yararlı gördüğümüz kısımlara değindik. Değerlerin hesabında kullanılan simülasyonun giriş parametreleri ve başlangıç şartları bölüm 4.2 altında detaylı olarak anlatılmıştır.

4.5.1 Örgü Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

UO₂'nin örgü sabitinin sıcaklıkla değişimi ile ilgili hem deneysel (Fink, 2000) hem de simülasyon (Govers vd., 2008) olarak pek çok çalışma yapılmıştır. Grafikte görülen çalışmalara üç gruba ayrılabilir. (Bahsedilen tüm veriler karmaşa olmaması için Şekil 4.6 üzerinde gösterilmemiştir. Ayrıntılı grafik Govers vd. (2008) makalesinden elde edilebilir.) Birinci grupta Arima2, Basak, Catlow2, Morelon'un yaptığı çalışmalardır. Deneysel eğri ile çok uyumludur ve 3000K'e kadar bu değişmez. Bunlardan Catlow2 hariç diğerlerinin hepsi tam yüke sahip olmayan katı iyon potansiyelidir. Catlow2 potansiyeli kabuk-çekirdek potansiyel modeli olarak anılır. İkinci grupta Arima1, Catlow1, Grimes, Jackson1, Jackson2, Karakasidis, Sindzingre, Tharmalingam1, Walker, Yamada'nın potansiyelleri, 2000K'e kadar iyi sonuç vermişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklarda bu görülmez. Potansiyeller, katı iyon potansiyel modeli ve kabuk-çekirdek potansiyel modelidirler. Kalan potansiyeller ise ya deneyle uyumlu eğriye sahip değildirler (örneğin: Lewis-a) veya fazladan itme terimi eklense dahi

$$V_{itme} = A \exp(r/\rho) \quad (4.12)$$

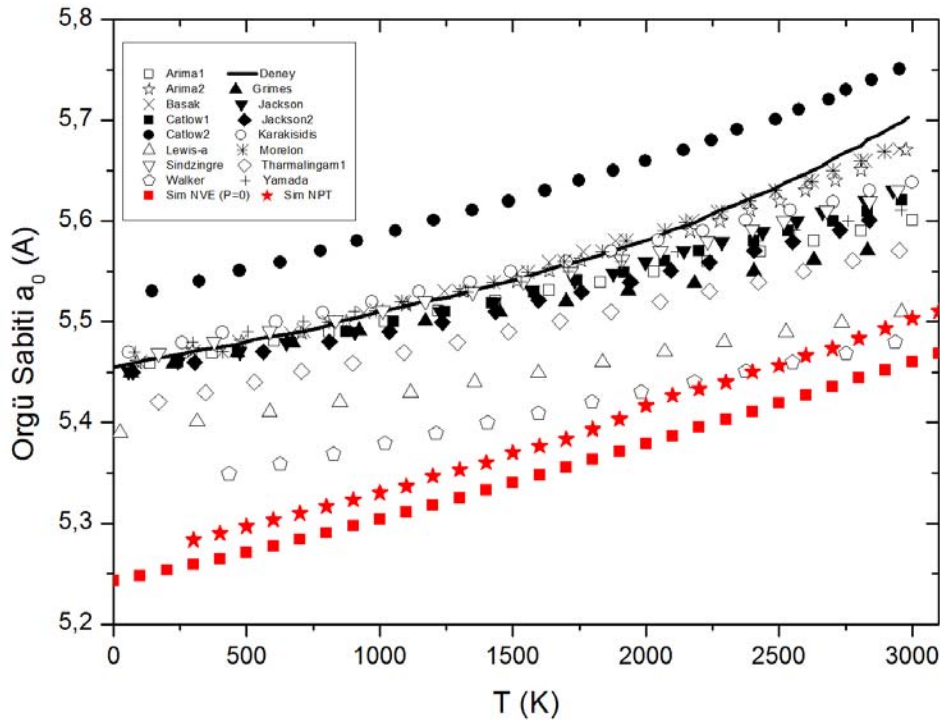
$$A = 1.0 \times 10^{12} eV \text{ ve } \rho = 0.06 \text{ \AA}$$

yüksek sıcaklıklarda çalışmazlar (Busker, Lewis-b, Lewis-c, Tharmalingam2).

Simülasyonlarda örgü sabitlerinin bulunmasında

$$a_0(T) = \sqrt[3]{V(T, p = 0)} \quad (4.13)$$

denklemini kullanılmıştır.

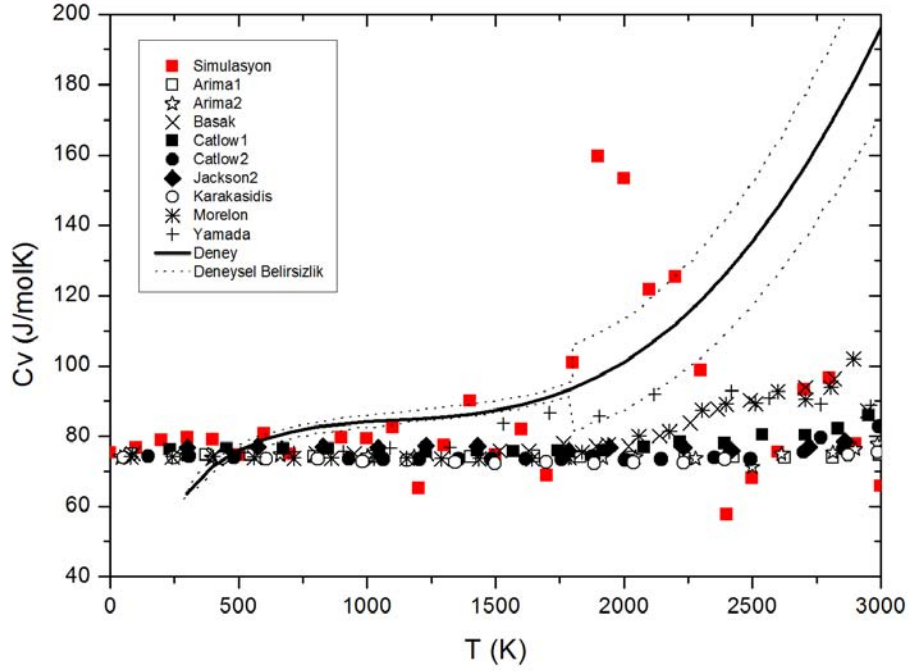


Şekil 4.6 Örgü sabitinin sıcaklığa göre değişimi.

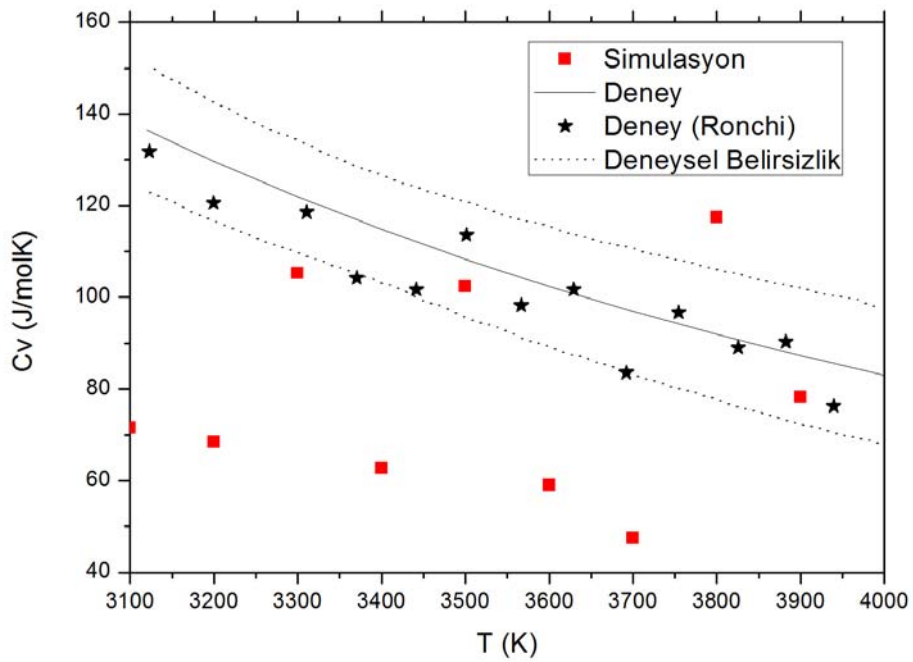
Hesaplarımız sonucu elde ettiğimiz veriler Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi olması gereken değerden % 3-4 kadar sapmıştır. Ancak bundan daha önemlisi eğimine baktığımızda deneysel değerle uyumu bize birinci gruba girmeye aday olduğunu gösterir. Özellikle NPT simülasyonu ile bulduğumuz örgü sabiti deneysel verilerle karşılaştırıldığında hemen hemen aynı sıcaklık değerinde eğiminde sapma gözlenmiştir. Takip eden sıcaklıklarda elde ettiğimiz örgü sabiti değerleri yeni eğimini korurken deneysel verilerde ise eğimin artışı devam etmiştir.

4.5.2 Sabit Hacim ve Basıncıdaki Özgöl Isı

Sabit hacim ve sabit basınçta bulunan özgül ısı hesabı yapıldı ve Fink'in (2000) önerdiği deneysel eğri ile karşılaştırıldı. Hesaplamalarda kullanılan denklemimiz,



Şekil 4.7 Sabit hacimde katı durum için ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi.

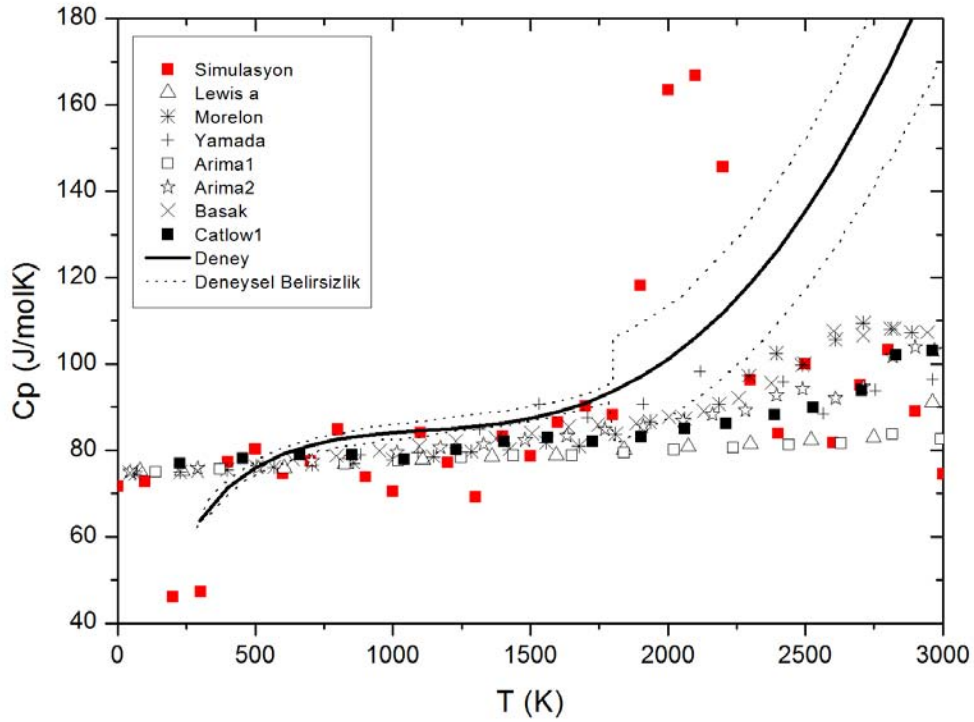


Şekil 4.8 Sabit hacimde sıvı durum için ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi.

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (4.14)$$

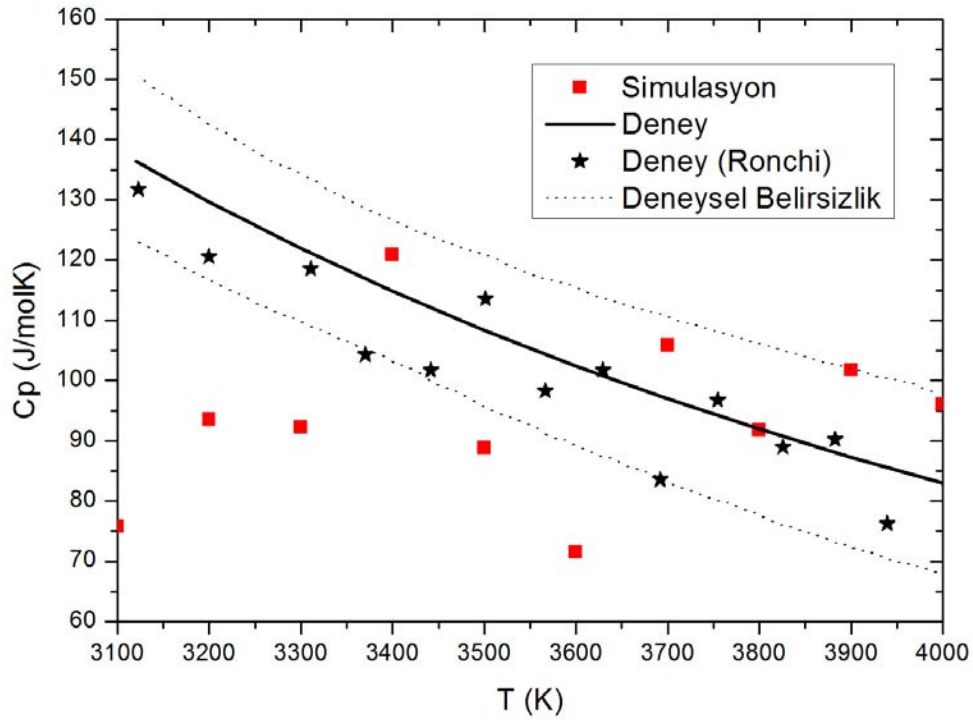
$$C_P(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (4.15)$$

Gerçekleştirilen birçok simülasyon sonucunda bulunan C_V değerleri grafikte de görüldüğü gibi sabittir. Sabit kalması durumu bulunan değer in Dulong Petit tarafından bulunan klasik değer ile uyumluluk gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.9 Sabit basınçta katı durum için ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi.

Düşük sıcaklıklarda deneysel değerlerle karşılaştırdığımızda C_V gerçek değerinden oldukça uzaktır. Aslında bunun da makul bir açıklaması vardır. Kuantum mekaniksel özelliklerin klasik moleküler dinamik simülasyon hesabında yer almamasından kaynaklanır.



Şekil 4.10 Sabit basınçta sıvı durum için ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi

Yüksek sıcaklıklarda da benzer farklılıklar vardır. Ancak düşük sıcaklıktaki kadar net bir ayrışma söz konusu değildir. Bazı potansiyellerde yüksek sıcaklıklarda artış gözlenmiştir. Etkin (tam sayı olamayan) yüke sahip olan katı iyon potansiyellerden ve bazı kabuk-çekirdek potansiyellerden bulunan özgül ısılar yüksek sıcaklıklarda artış gösterir. Bu olay geçici oksijen Frenkel çiftleri oluşması sonucu ortaya çıkar.

Ayrıca Schottky kusurlarının da özgül ısıya katkısı olduğu söylenmiştir (Olander, 1976). Ancak bu katkının moleküler dinamik yöntemle ortaya konması mümkün değildir çünkü peryodik sınır koşulları etkindir yani fazla atomları bulundurabilecek bir yüzey yoktur.

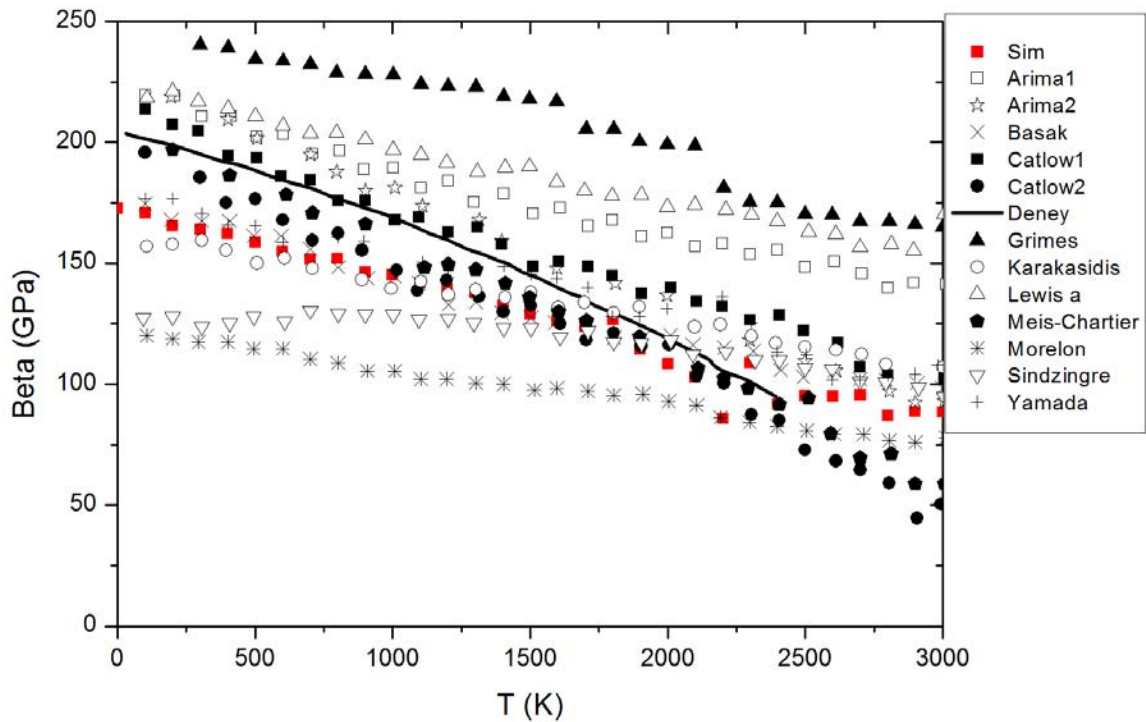
Sabit basınçta özgül ısı değişimi grafikte de görülmektedir. Yine klasik moleküler dinamikte elektronik uyarılmalar olmadığı için deneysel ve hesaplanan değerler arasında önemli farklılıklar olacaktır. Grafiğe baktığımızda, potansiyelleri üç gruba ayırabiliriz. Birinci gruptakilerde, yüksek sıcaklıklarda C_p değerinde büyük artışlar söz konusudur. İkinci gruptakiler, ilk gruptakiler ile 2000K'e kadar beraber hareket eder ancak daha yüksek sıcaklıklarda bir artış gözlenmez. Üçüncü gruptakilerde C_p değerinde çok küçük artışlar gözlemlenmektedir. Bahsedilen üç grupta, bir önceki "örgü sabiti" başlığı adı altında bahsedilen gruplarla aynıdır. Ancak karmaşa yaratmamak için tüm veriler grafik üzerinde

gösterilmemiştir. Bizim elde ettiğimiz veriler bu üç grubun dışında kalır. 1800K civarında bu geçiş başlamış, 2100K-2200K civarında tepe noktasına ulaşmış, 2500K civarında ise bitmiştir. Deneysel faz geçiş sıcaklığı 2600K civarındadır. Böylece bizim sonuçlarımızla deneysel sonuçların arasında 400K kadar fark olduğu görülmektedir. Isı kapasitesi enerjiden doğrudan elde edilen bir değer olduğundan faz geçişini gösterebilecek en önemli göstergedir. Diğer simülasyon sonuçlarında görülemeyen ancak bulduğumuz sonuçlarda açık bir şekilde görülen λ davranışı potansiyelimizin ve kullandığımız yöntemin faz geçişini çok iyi derecede gerçekleştirdiğini göstermektedir. Diğer potansiyellerde bu gözlenmez.

4.5.3 Bulk Modülü

İzotermal bulk modülünün sıcaklıkla değişimi şekilde gösterilmiştir. Hesaplarda kullandığımız denklem,

$$B_T(T) = -V(T) \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4.16)$$



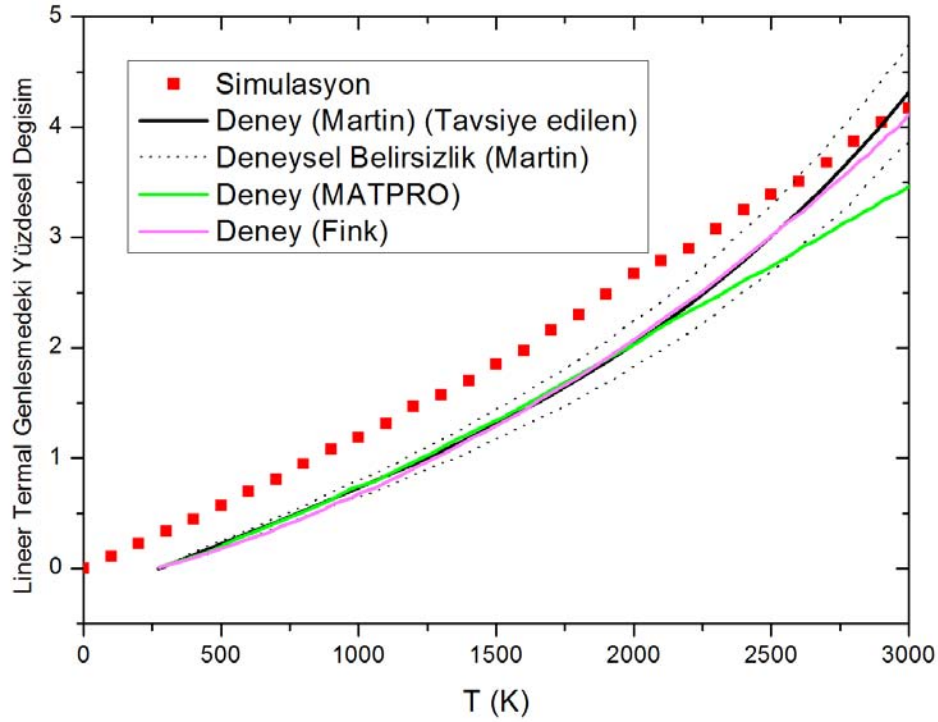
Şekil 4.11 Bulk modülünün sıcaklığa göre değişimi.

şeklindedir. Sonuçlar deneysel (Martin, 1989) ve daha önce yapılmış çalışmalar ile

karşılaştırılmıştır. Morelon ve Sindzingre potansiyelleri dışındaki tüm potansiyeller tarafından hemen hemen uyumlu sonuçlar bulunmuştur. Örgünün kusur özelliklerine uygun olarak bu potansiyeller elde edildiğinden dolayı istenilen sonuçları vermemişlerdir. Grimes potansiyeli bulk modülünü olması gereken değerin çok üstünde bulmuştur ancak yine de eğri eğimi olarak uyumludur. Birçok etkin yüke sahip katı iyon potansiyeli bu tip eğrilere uydurulduğu için uyumlu görünmeleri normaldir. Daha öncede belirtildiği gibi çalışmamız etkin yüklerle yapılmıştır ve deneysel değerle uyumlu olan büyük çoğunluğun arasına girmeye adaydır.

4.5.4 Lineer Termal Genleşme

Lineer termal genleşmenin yüzde hesabı ve yine lineer termal genleşme katsayısı bu kısımda hesaplanacaktır. Yapılan çalışmalar ve deneysel verilerle karşılaştırılacaktır.



Şekil 4.12 UO_2 'nin lineer genleşme yüzdesinin sıcaklıkla değişimi

Uranyum dioksit'in termal genleşmesi ile ilgili tavsiye edilen denklem, 1988 yılında Martin tarafından hesaplanmıştır. Bu hesaplara Hutchings (1987) tarafından yapılan deneylerde dahil edilmiştir. Martin hesaplarına, 15 farklı kaynaktan alınan örgü parametresi ölçümleri ve makroskopik uzunluk değişimlerini dahil etmiştir. Genel davranışın dışında ve makul olmayan parametreleri elemiştir.

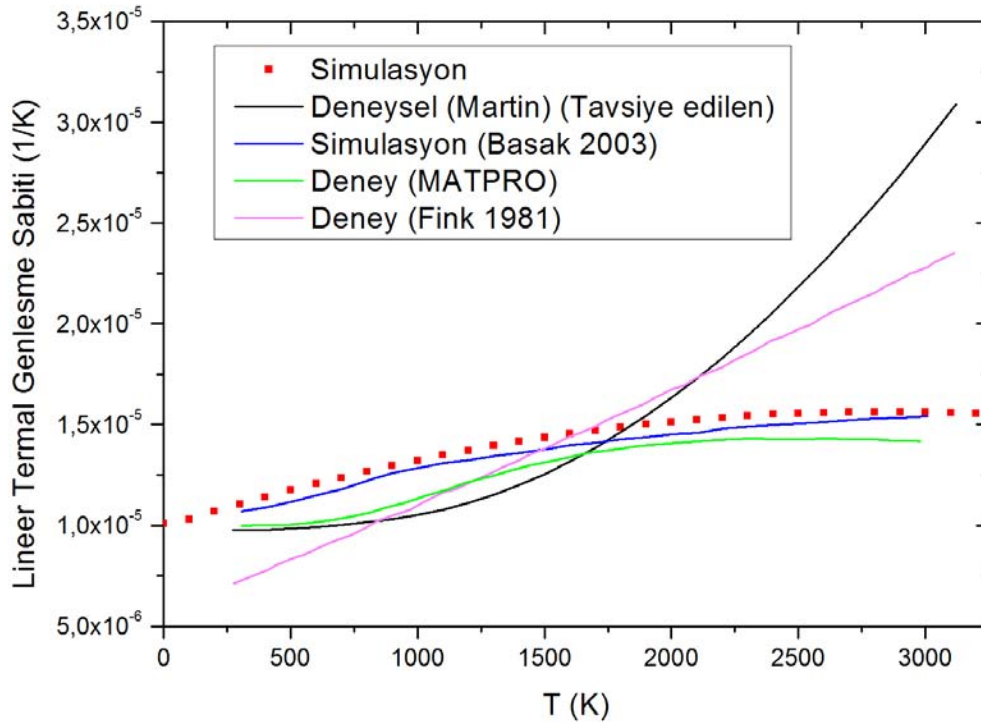
UO₂'nin lineer termal genişlemesinin yüzdesel değişimi,

$$\Delta L/L_{273} = (L - L_{273})/L_{273} \quad (4.17)$$

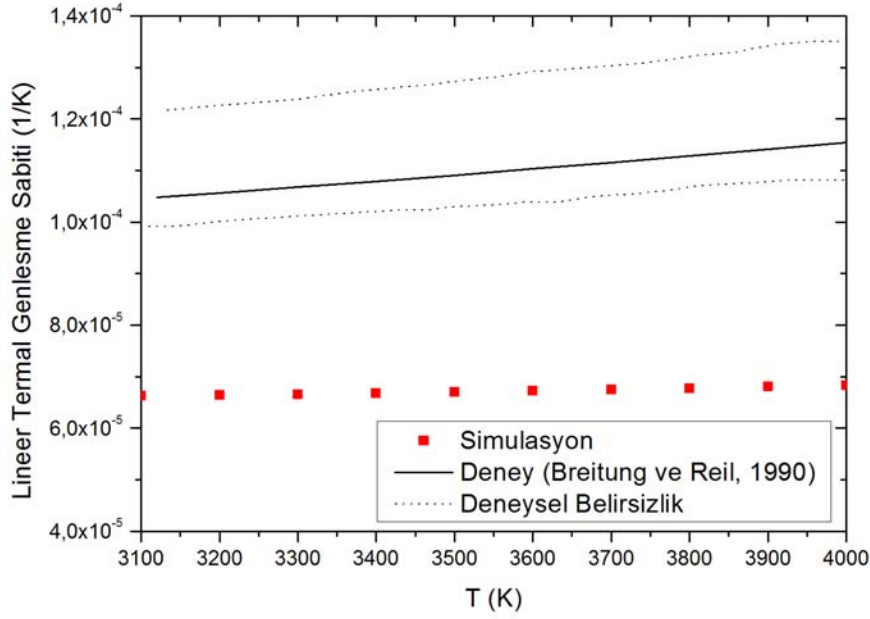
Anlık lineer termal genişleme sabiti,

$$\alpha_p(l) = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad (4.18)$$

Lineer termal genişlemenin yüzdesel değişimi şekilde de görüldüğü gibi 2000K'e kadar deneyle uyum içerisinde yükselmiş ve tavsiye edilen deneysel eğrinin eğimi bu noktadan itibaren artmasına rağmen bizim bulduğumuz grafiğin eğimi sabit kalmaktadır.



Şekil 4.13 Katı UO₂'nin genişleme sabitinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.14 Sıvı UO_2 'nin genleşme sabitinin sıcaklıkla değişimi

Lineer termal genleşme katsayısı ile ilgili yapılan deneysel çalışmalar birbirinden farklı davranışlar sergileyen üç farklı eğri ile Şekil (4.10)' da karşılaştırılmıştır. Katı durumda bulduğumuz sonuçlar daha önce yapılan simülasyon ve deneylerden biri, (MATPRO) (Basak, 2003), ile benzerlik göstermektedir. Ancak diğer deneysel sonuçlara baktığımızda ve özellikle literatürde “tavsiye edilen” deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında 1000 K ve altı sıcaklıklar dışında bulduğumuz sonucun eğimi farklı davranış sergiler. Sıvı duruma baktığımızda ise deneysel ve hesaplarımız sonucu bulunan grafiğin eğimleri benzer davranış sergilemelerine rağmen deneysel belirsizliğin dışında kalmıştır.

4.6 Statik, Dinamik ve Transport Özellikler

Çalışmamızın bu kısmında statik özelliklerden radyal dağılım fonksiyonu ve buradan hesaplanan koordinasyon sayısı, dinamik ve transport özelliklerden ortalama kare yerdeğiştirme ve buradan hesaplanan difüzyon sabiti, hız oto korelasyon fonksiyonu ve de stres oto korelasyon fonksiyonu ve buradan bulunan kesme viskozitesi hesaplanacak ve sonuçlar deneysel ve simülasyon sonuçları ile karşılaştırılacaktır.

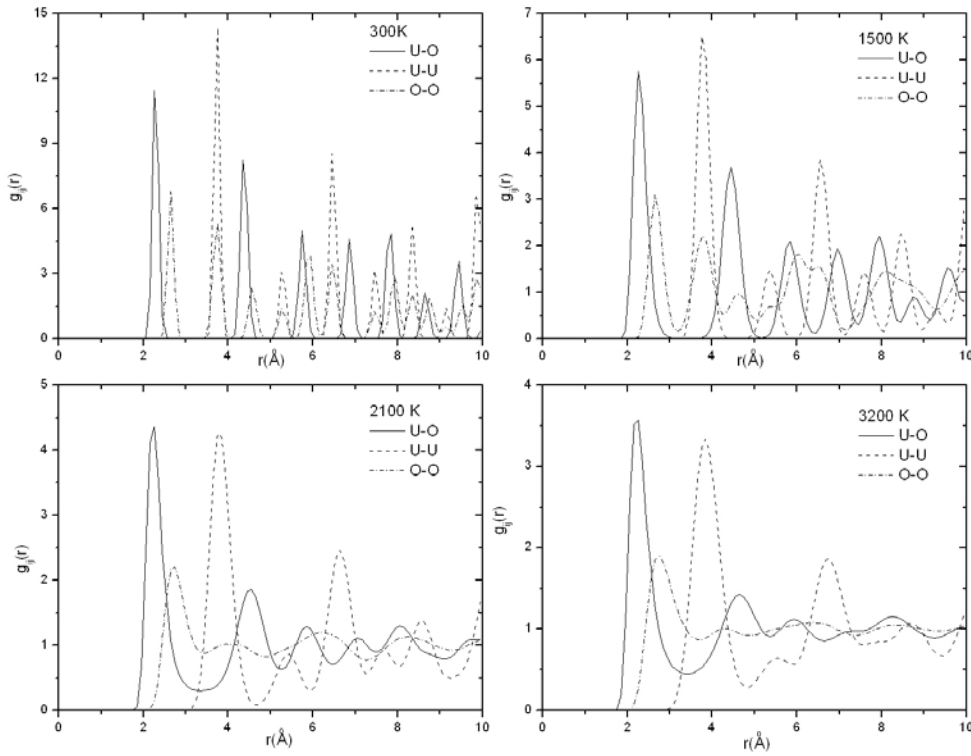
4.6.1 Radyal Dağılım Fonksiyonu

Radyal dağılım fonksiyonu bir sistemi karakterize eden en önemli fonksiyonlardan biridir.

$g_{ij}(r)$ denklemi şöyle tanımlanabilir,

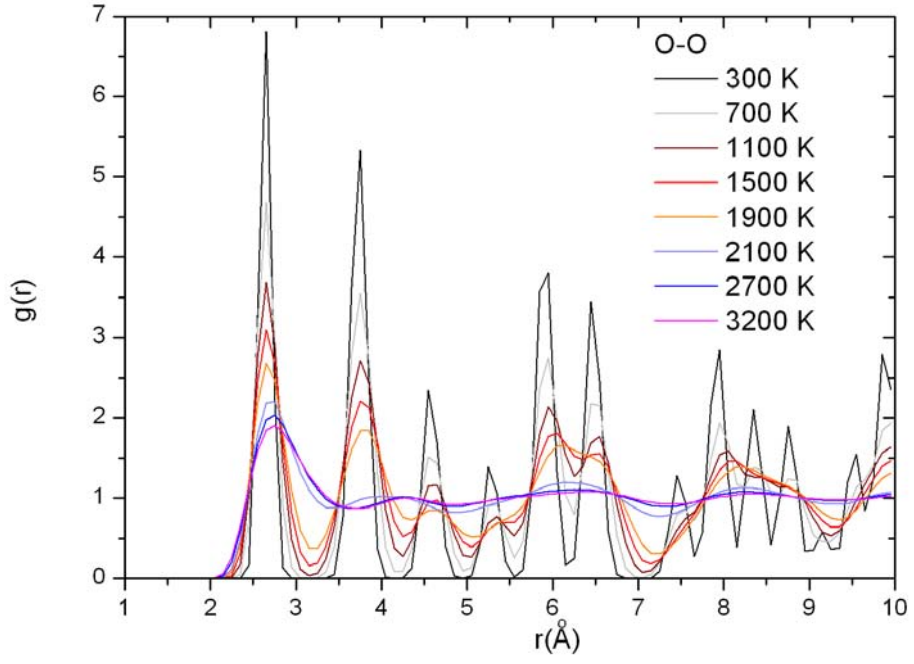
$$\langle n_{ij}(\vec{r}) \rangle = 4\pi \vec{r}^2 \Delta \vec{r} \rho g_{ij}(\vec{r}) \quad (4.19)$$

Burada $n_{ij}(\vec{r})$ $\vec{r}$ uzaklığında $\Delta \vec{r}$ aralığında i atomu etrafında ki j atomu sayısını verir. bir kabuktaki ortalama atom sayısıdır. $\langle \rangle$ işareti tüm simülasyon boyunca fotoğrafları çekilen sistemin ve i tipi parçacıklar üzerinden ortalamadır. $4\pi \vec{r}^2 \Delta \vec{r}$ kabuğun hacmini ve ρ sayısal yoğunluğu verir.

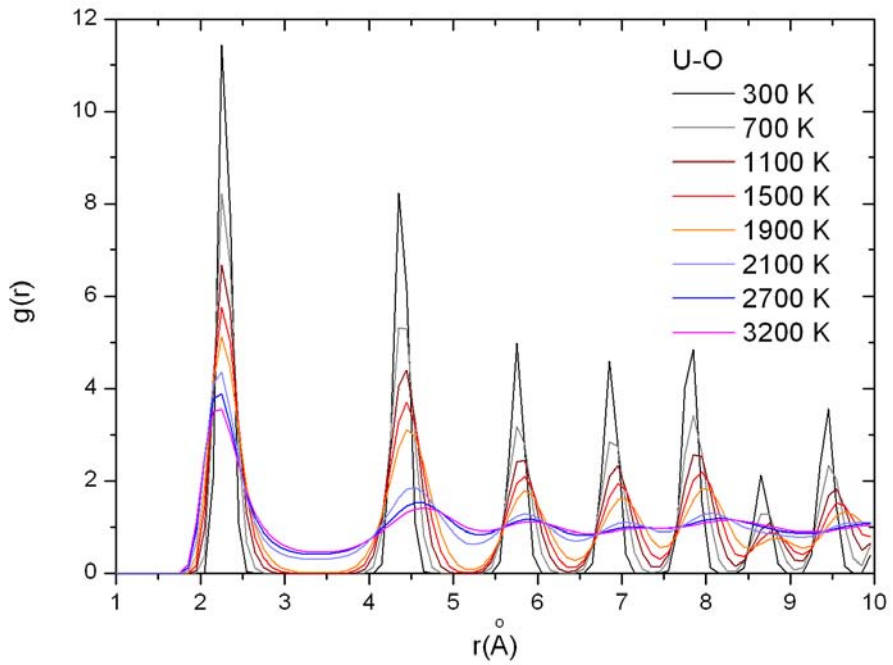


Şekil 4.15 Dört farklı sıcaklık için radyal dağılım fonksiyonunun grafiği.

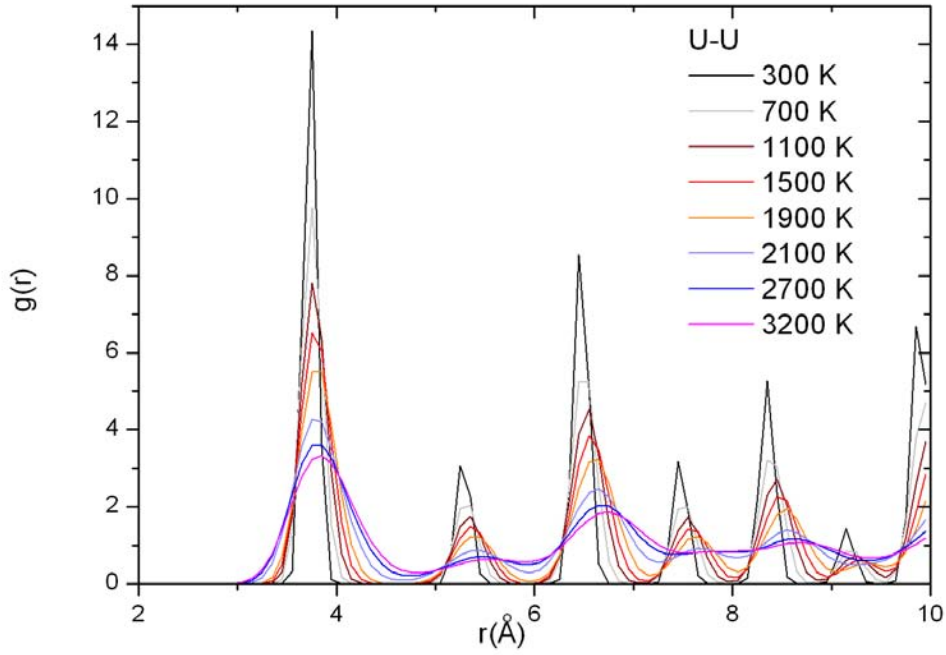
Şekillerde U-U, O-O ve U-O için farklı sıcaklıklarda katı ve sıvı fazda radyal dağılım fonksiyonları gösterilmiştir. En yakın komşu uzaklıkları U-U için 3.75Å, O-O için 2.62Å ve U-O için 2.25 Å olmaktadır. Mesafelerin katıdan sıvı faza doğru giderken çok fazla değişmeden yavaş yavaş artmakta olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda grafiklere bakıldığında, sistemin katı olmasından dolayı, keskin ve dar tepelere sahiptir. Sıcaklık arttıkça tepelerin keskinliği azalır ve yayvanlaşmaya başlar. Örgü noktasından uzaklaşmalar başlar.



Şekil 4.16 Oksijen – oksijen arasında radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.



Şekil 4.17 Uranyum – oksijen arasında radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.



Şekil 4.18 Uranyum – uranyum arasında radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.

Radyal dağılım fonksiyonu aynı zamanda bir korelasyon veya olasılık fonksiyonu olduğu yorumu da yapılmaktadır. Ancak diğer korelasyon fonksiyonları gibi 0'a değil 1'e doğru gider. 1'e doğru sönümlenmenin yorumu yapılırken “katı fazdan sıvı faza geçişin” de açıklamasının burada saklı olduğu düşünülmektedir. Şöyle ki, formülden de açık bir şekilde görülmektedir ki,

$$\left\langle g_{ij}(\vec{r}) = \frac{n_{ij}(\vec{r})}{4\pi \vec{r}^2 \Delta \vec{r} \rho} \right\rangle \quad (4.20)$$

$$\left\langle g_{ij}(\vec{r}) = \frac{n_{ij}(\vec{r}) / 4\pi \vec{r}^2 \Delta \vec{r}}{\rho} \right\rangle \quad (4.21)$$

radyal dağılım fonksiyonu, pay kısmında belirtilen kabuk hacminin içerisindeki ortalama yoğunluğun paydadaki, sistemin yoğunluğuna oranı olarak tanımlanabilir. Eğer seçilen kabuktaki (Şekil 3.4) yoğunluk sistemin yoğunluğuna yakınsa bölümün sonucu 1'e yaklaşır, bu da seçilen kabuk içerisindeki sistemin yoğunluğu bir rasgelelik gösteriyor yani sıvılaşmanın söz konusu olduğunu bize anlatır. Ancak seçilen yer sistemin ortalama

yoğunluğuna göre açık bir şekilde farklı ise o noktada bir toplanma veya bir boşluk vardır. Örneğin Şekil 4.16' ya baktığımızda 300K de O-O atomları $2.62\text{\AA}$ civarında ortalama değerden 7 kat fazla değere sahiptir. Ortaya çıkan bu tepe burada bir toplanmanın varlığını, bahsedilen kabukta ortalama yoğunluktan çok daha fazla bir yoğunlaşmanın varlığını söyler. Keskinliği, sağında ve solunda hemen sıfıra gitmesi, ise bu yerin aslında ne kadar net olduğunu ve etrafında boşluklar olduğunu gösterir. Keskin tepelere sahip bir grafik katı durumu gösterir. Bu durum, UU, UO ve OO için 2100K'e kadar hemen hemen korunmaktadır. 2100K civarından sonra değişiklikler şöyle özetlenebilir: $g_{uu}(r)$ fonksiyonunda salınımlar devam etmekte olup grafiklerde görüldüğü kadarıyla 1'in üstünde ve altında fark edilebilir titreşimler yapmaktadır ve $10\text{\AA}$ 'unda ötesine kadar devam etmektedir. Uranyum etrafındaki uranyumlar örgü noktalarını korumaktadırlar. $g_{uo}(r)$ grafiğinde titreşimler 1 civarında ve tamamen sönüme uğramamıştır. $g_{oo}(r)$ için ise 1. tepe sonrasında neredeyse hiç titreşim yoktur. Sistem, erime sıcaklığından nerdeyse 1000K daha aşağıda olmasına rağmen ancak kısa erimli düzen vardır ($g_{oo}(r)$, grafiğinin sağına doğru düzen kaybolur) yani oksijen iyonları sıvı duruma geçmiştir. Halbuki erime sıcaklığına 1000K daha vardır ve oksijen iyonları hareketlenmiştir. Uranyum iyonları sabit bir şekilde yerlerini korumaya devam eder. 3200K sıcaklığına kadar uranyum alt örgüsünün bozulmadığı, kristal yapının korunduğu gözlenmektedir. Bu haliyle sistemimiz süperiyonik özelliğe sahiptir. Bu durum bundan önceki bölümlerde diğer özelliklerle kanıtlanan ve bundan sonrada başka özellikler ile kanıtlanacak olan süperiyonik faz (Bredig) geçişinin statik bir özellik olan RDF ile ispatıdır.

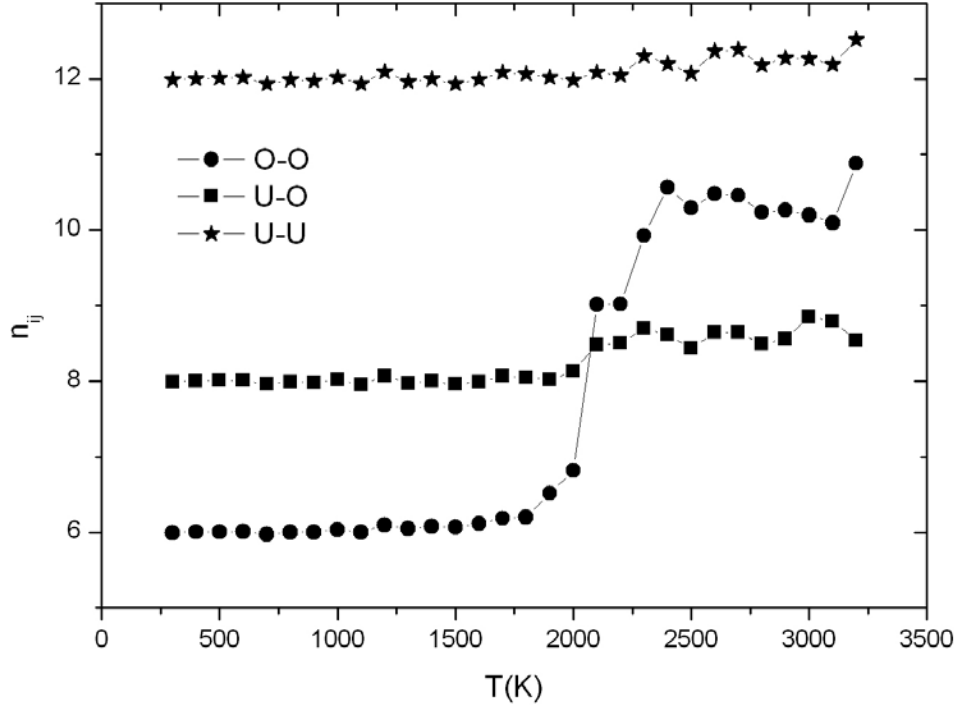
4.6.2 Koordinasyon Sayısı

RDF grafiklerini karşılaştırıp, yorumluyarak ortaya konulan faz geçişini bir başka statik özellik olan ve RDF fonksiyonu yardımıyla bulunan 1. koordinasyon sayısı hesabını yaparak pekiştirelim. Birinci tepe noktalarının altındaki alandan koordinasyon sayısı hesabı yapılmıştır.

$$n_{ij} = \int_{r_1}^{r_2} C_j \rho \ 4\pi r^2 g_{ij}(r) dr \quad (4.22)$$

burada integral sınırı seçilen tepeye göre belirlenir. Birinci tepeyi aldığımız için 0 dan başlatıp tepenin minimuma ilk indiği yeri seçerek hesaplarımızı gerçekleştirdik. Bu yöntem koordinasyon sayısını hesaplamak için kullanılabilecek 5 farklı yöntemden biridir (Waseda,1980). Bu yöntemi seçmemizin nedeni ise hesapların makul sonuçlar vermesidir.

Burada ki C_j değeri (molekölün bir adet uranyum iki adet de oksijene sahip olmasından kaynaklanan) UO için 2/3, UU için 1/3 ve OO için 2/3 seçilmiştir. Aynı zamanda ρ değeri seçilen sıcaklıktaki sayısal yoğunluk değeridir.



Şekil 4.19 Koordinasyon sayısının sıcaklığa göre değişimi.

300K ile 3200K arasında hesaplanan koordinasyon sayısı şekilde gösterilmiştir. $n_{uu} = 12$, $n_{oo} = 6$ ve $n_{uo} = 8$ değerleri 2100K e kadar korunmuştur. Ancak 2100-2500K aralığında n_{uo} değeri ani bir çıkış göstererek ~11'e kadar artmıştır ve bu değerini 3200K e kadar korumuştur. Bu gözlemler bize, Bredig (1971) tarafından öne sürülen, erimeden önceki faz geçişini gösterir. Daha önce yapılmış moleküler dinamik hesaplamalarda bu geçişin ~2200K ile 2700K arasında ve deneysel çalışmalarda ise ~2600K de gerçekleştiği görülmektedir.

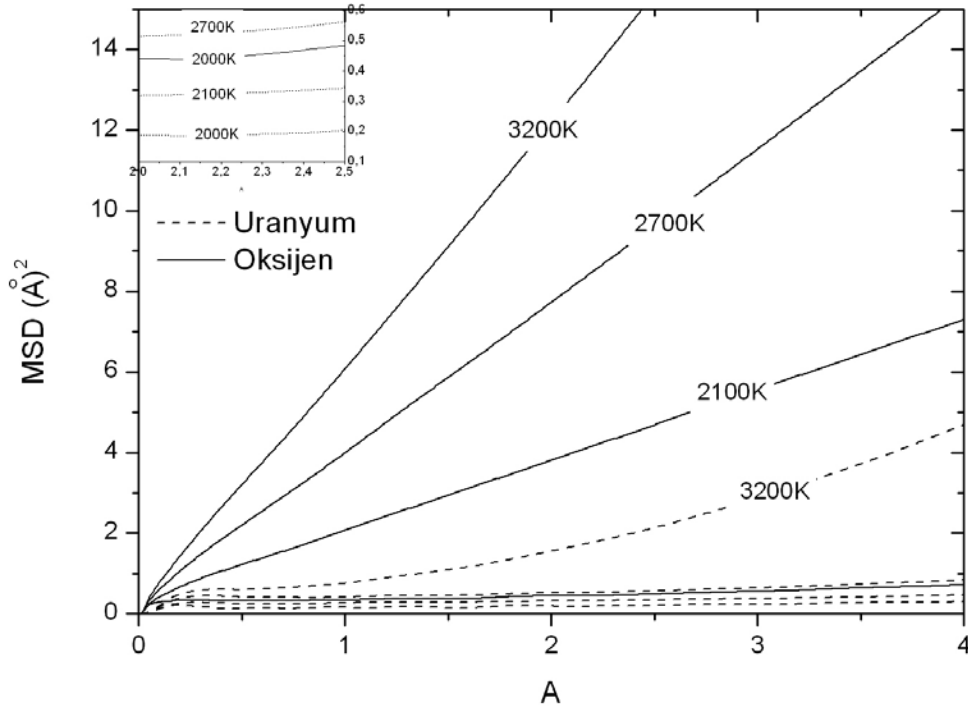
Çeşitli sıcaklıklarda UO₂ birim hücresinin simülasyon esnasında fotoğraflarını çekip bakarsak düşük sıcaklıklarda CaF₂ yapıyı koruduğunu ancak sıcaklık arttıkça Bredig geçişi oluşmaya başladığını ve 2100K civarında oksijen iyonlarının süperiyonik faza geçtiği görülür. Bu sıcaklık değeri deneysel değerden yaklaşık 500K daha azdır.

4.6.3 Ortalama Kare Yerdeğiştirme

N parçacığa sahip bir sistemde, ortalama kare yer değıştirme (MSD) řu şekilde hesaplanır,

$$\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = \frac{1}{NN_t} \sum_{n=1}^N \sum_{t_0}^{N_t} |r_n(t + t_0) - r_n(t_0)|^2 \quad (4.23)$$

burada $r_n(t)$, n inci parçacığın t anındaki yeridir.



Şekil 4.20 Ortalama kare yerdeğıştirme fonksiyonunun dört farklı sıcaklığa göre değışimi.

Şekilde dört ayrı sıcaklık için uranyum ve oksijen iyonlarının ortalama kare yerdeğıştirme grafikleri verilmiştir. 2000K de açıkça görüldüğü gibi her iki iyona ait grafiklerin eğimleri neredeyse sıfırdır.

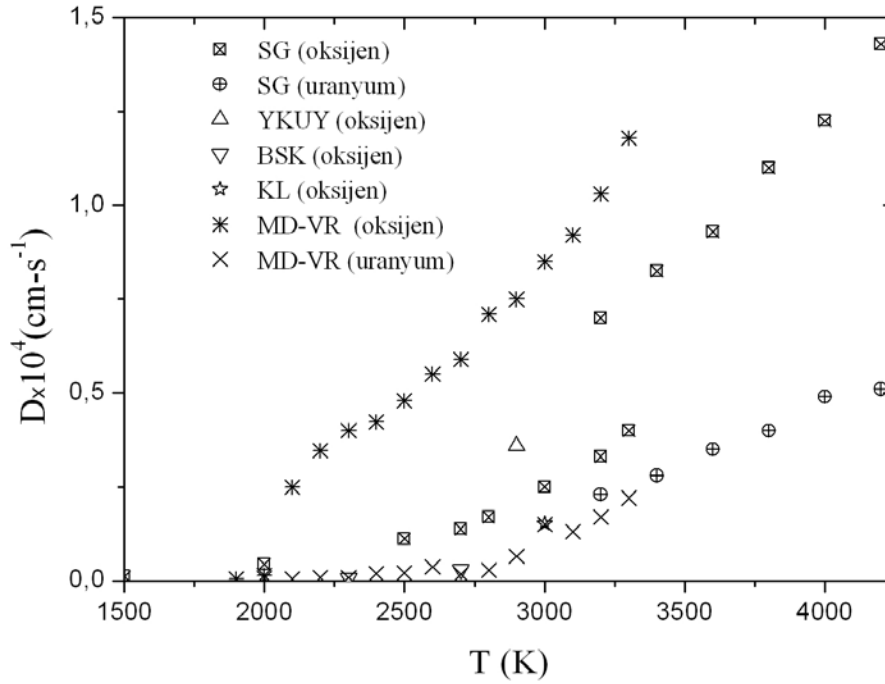
2100K de ise anyonların ortalama kare yerdeğıştirme grafiğinin zamanla düzgün bir şekilde artışı, oksijen iyonunun difüze olma olayını açıkça vurgular. Bu esnada katyonlar yerlerinde sabit bir şekilde kalmaktadırlar. 3000 K e kadar ortalama olarak sabit bir şekilde yerlerini koruyan uranyum iyonları 3100 K ve üzerinde yerlerini kaybederek kristal yapılarında bozulmaya uğrarlar.

4.6.4 Difüzyon Katsayısı

Oksijen iyonları, süperiyonik bir maddede doğal olarak görülebileceği gibi, difüzyonu daha yüksektir.

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (4.24)$$

Şekilde difüzyon sabitinin sıcaklığa bağlı grafiği görülmektedir.



Şekil 4.21 Difüzyon sabitinin sıcaklığa göre değişimi.

Elde ettiğimiz sonuçlar başka potansiyeller ile yapılmış moleküler dinamik sonuçlar ile karşılaştırılmaktadır (Basak vd.,2003; Yamada vd., 2000; Karakasdis ve Lindan, 1994; Sindzingre ve Gillan, 1988). Sonuçlarımızla karşılaştırabileceğimiz deneysel değerler ancak 1900K e kadar vardır (Auskern, 1961; Marin ve Contamin, 1969; Hatzke, 1987). Deneysel değerlerin geçerliliği bir başka makalede tartışılmıştır (Sindzingre ve Gillan, 1988).

D_+ değeri 3000 K'e kadar çok küçük değerler sahip olmuştur. Erime sıcaklığına (~3120K) yakın, 3000 K ve üzeri sıcaklıklarda $\sim 10^{-7}$ - 10^{-6} arasında değişmektedir. Ancak D_+ değeri 2000K ve üzeri sıcaklıklarda düzgün bir biçimde artış gösterir.

Sıvı halde ki oksijen iyonu difüzyonu uranyum iyonu difüzyonundan neredeyse 6-7 kat daha

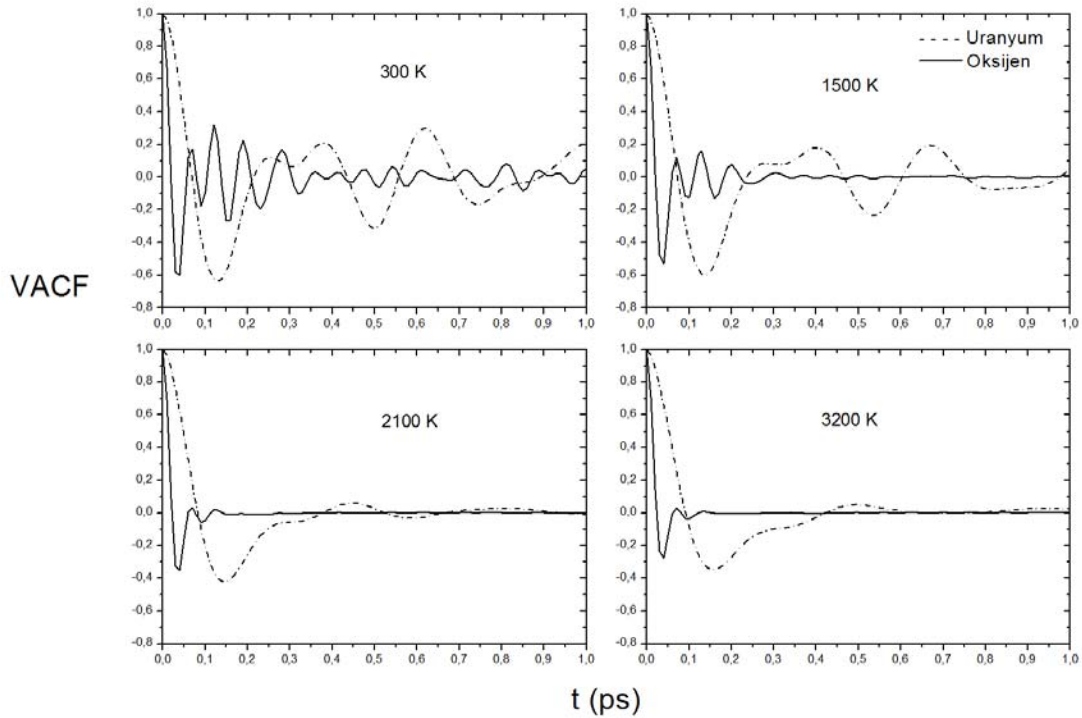
fazladır. Böyle bir sonuç süperiyonik davranışın en büyük göstergesi olmaktadır. Çünkü, normal bir erime durumunda, anyon ve katyon difüzyonu arasındaki fark bu kadar çok olmaz. Diğer çalışmaların sonuçlarıyla olan farka rağmen büyüklük olarak benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Deneysel değere en yakın olan, Sindziner ve Gillan (1988) tarafından, kabuk modeli (shell model) ile bulunan sonuçlardır.

Faz geçiş sıcaklığının deneysel değerden (~ 2600 K) birkaç yüz kelvin daha aşağıda olması potansiyelimizden kaynaklı bir kusurdur. Yine de süperiyonik faza geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak tahmin edilmiş ve erime sıcaklığının altında, uranyum iyonları yerlerini korurken oksijen iyonlarının harekete geçmesi gözlemlenmiştir. Aynı zaman da erime sıcaklığı uranyum iyonlarının hareketlenmesine bakarak doğru tahmin edilmiştir.

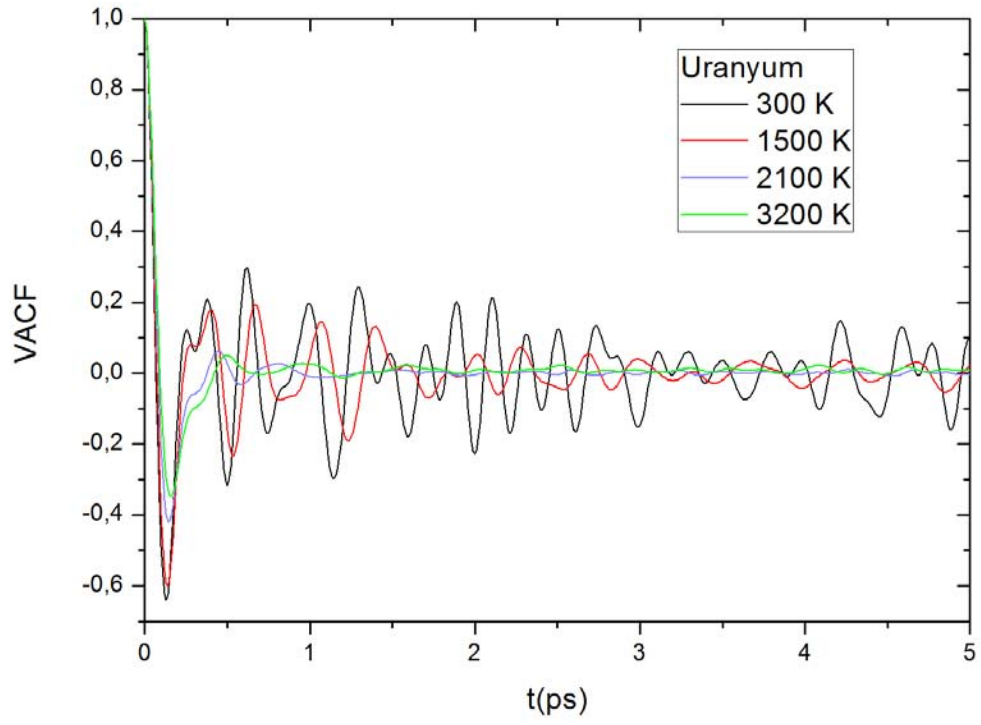
4.6.5 Hız Oto Korelasyon Fonksiyonu

Hız oto korelasyon fonksiyonuna 3. bölüm altında ayrıntılı olarak değindik. Elde ettiğimiz verileri üç grafik üzerinde inceleyelim. İlk grafikte dört farklı sıcaklıkta sonuçları uranyum ve oksijen karşılaştırılarak verilmektedir. Daha sonra takip eden iki grafikte yine dört sıcaklıkta Oksijen sonuçları ve Uranyum sonuçları ayrı olarak verilip karşılaştırılmaktadır.

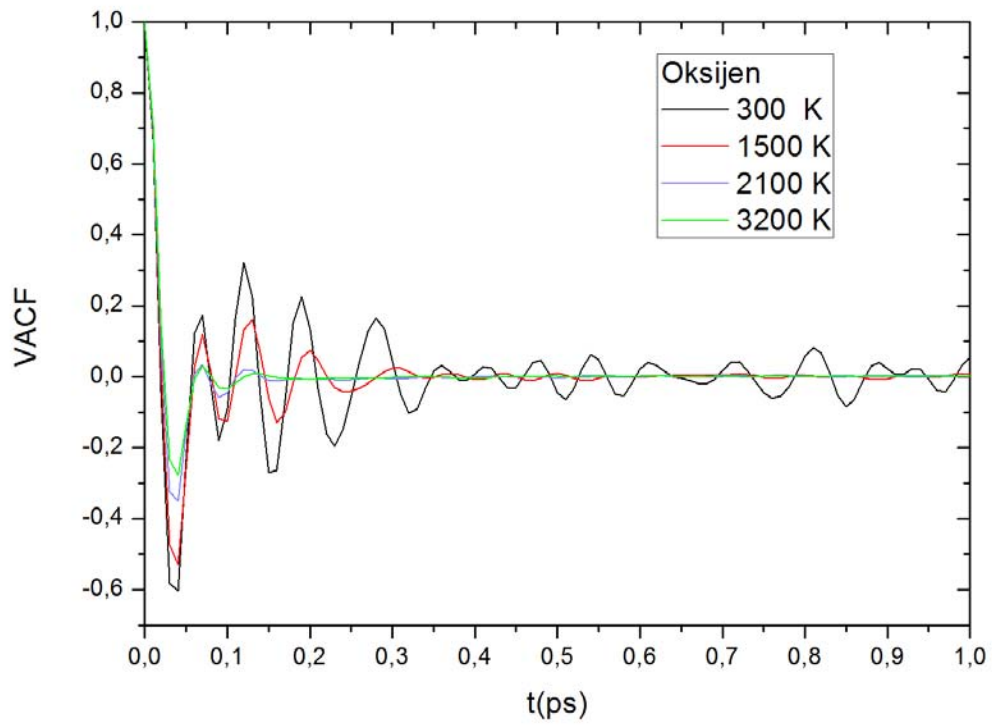


Şekil 4.22 Uranyum ve Oksijen iyonları hız oto korelasyon fonksiyonları 300K, 1500K, 2100K ve 3200K sıcaklıklarında karşılaştırılmaktadır.

Şekil 4.22' ye baktığımızda 3. bölümde bize verilen açıklamalar ışığında şöyle sonuçlara varılabilir. İlk olarak 300 K sıcaklığında her iki sistemin de sürekli titreşim halinde olduğu görülmektedir. Grafikte sınırlı olarak da görülse daha ileriki zamanlar da bu değişmez ve sönümlenme gerçekleşmez. Böyle bir sonucun açıkça anlamı, atomun ilk durumunu kaybetmediği kristal yapıyı ifade eder. Sisteme bozucu durumlar oluşturabilecek bir etki söz konusu değildir. Titreşimlerde ki, grafiğin minimuma inip tekrar tepeye çıkması, ileri gidip çarpışan daha sonra da geri seken iyonu temsil eder. Uranyum iyonu ilk çarpışmasını yapınca kadar oksijen iyonunun neredeyse dört ve ya beş kez çarpışması oksijen iyonunun daha hızlı titreştiğini bize söyler. Simülasyonu film haline getirdiğimiz zaman bu hareketler gözle de takip edilmektedir. Böyle bir durum iyonun kütlesi (ya da yoğunluğu) ve ya iyon üzerine etki eden kuvvetlerin büyüklüğü çerçevesinde yorumlanabilir. Açıktır ki uranyumun oksijene göre kütlesi 15 kat daha fazladır. 1500 K sıcaklığında ise oksijenin ileri ve geri hareketi devam etmekte olup çok ufakta olsa titreşimler burada ilişkinin hala kaybolmadığını, ilk durumunu hemen hemen koruduğunu bize göstermektedir. 2100 K sıcaklığında ise oksijen açık bir biçimde yaklaşık dört kez çarpışıp daha sonrada bulunduğu yeri terk ettiği korelasyon fonksiyonunun sıfıra gitmesinden anlaşılmaktadır. Bu açık bir biçimde oksijen alt yapısının sıvılaştığını ancak uranyumun ise hala katı olduğunu bize anlatır. 3200 K de ise uranyum iyonunun hemen hemen tek minimuma sahip olduğunu daha sonrada bunun neredeyse sönümlendiğini söylemektedir. Daha uzun zamanlarda bakarsak (Şekil 4.23) uranyum alt örgüsünün hemen hemen bozulduğu yani tüm sistemin erime sıcaklığına nerdeyse gelinmiş olduğuna dair izler olmasına karşın çok küçük titreşimler henüz bunun tam gerçekleşmediğini bize göstermektedir. Benzer sorun uranyum-uranyum arasındaki radyal dağılım fonksiyonunun tam olarak 1'e gitmemesinden dolayı statik özelliklerde de karşılaşılmamasına rağmen, ortalama kare yerdeğiştirme sonuçları ve buradan hesaplanan difüzyon sabitinde bir problem görünmemektedir. Potansiyel ve ya simülasyonumuzla ilgili bu durum incelemeye değerdir.



Şekil 4.23 Uranyum iyonu için 300 K, 1500K, 2100K ve 3200K sıcaklıklarındaki hız oto korelasyon fonksiyonları



Şekil 4.24 Oksijen iyonu için 300 K, 1500K, 2100K ve 3200K sıcaklıklarındaki hız oto korelasyon fonksiyonları

4.6.6 Stress Oto Korelasyon Fonksiyonu ve Kesme Viskozite Katsayısı

4.6.6.1 Erimiş UO₂ viskozite deneyi

Uluslar arası nükleer güvenlik merkezi raporu (International Nuclear Safety Center <http://www.insc.anl.gov/>) ve literatürdeki yazarların makaleleri şöyle özetlenebilir. Uranyum dioksit'in viskozite ölçümleri şöyle sıralanabilir: Woodley (1974), 3143 K ile 3303 K aralığında, Palinski (1980) erime noktası civarında ve Tsai ve Olander (1972) ise 3083 K ile 3328 K aralığında deneyler yapmışlardır. Genel olarak tavsiye edilen denklem (Fink, 2000; Harding, vd. 1989) Woodley'in çalışmaları dikkate alınarak bulunmuştur çünkü yaptığı çalışmalar yüksek hassasiyete sahiptir. Ayrıca Woodley ve Palinski'nin çalışmaları arasında uyum vardır. Woodley'in denklemi,

$$\eta = 0.988 \exp\left(\frac{4620}{T}\right) \quad (4.25)$$

Burada η kinematik viskozitedir. Centipoise veya mPa×s birimindedir. Sıcaklığın birimi Kelvin'dir. Verilerdeki belirsizliğin belirlenmesi zor olmuştur. Çünkü yüksek sıcaklıklarda viskozite ölçüm standartlarında sorunlar meydana gelmektedir. 3120K ile 3400K arasında tahmini hata ±%25. 3400K ile 4000K arasında ekstrapole edilerek bulunan değerlerdeki hata tahmini olarak ±%50 civarındadır.

Deneyisel olarak bulunan veriler 3 ayrı grup tarafından yapılmıştır. Woodley, Tsai ve Olander en son olarak da Palinski'dir. Tsai ve Olander iki farklı örnek üzerinde deney yapmışlardır. Buldukları viskozite değerleri hem Woodley hem de Palinski'nin bulduğu değerlerden yüksektir. Bu sonuçlar Woodley'in sonuçlarıyla karşılaştırıldığında bir karmaşa yaratır. Buna ek olarak Tsai ve Olander'in ikinci malzemeden elde ettikleri tüm veriler, ilk malzemeden daha yüksektir. Bu durumda sistematik bir hata olma olasılığını arttırmaktadır. Tsai ve Olander UO₂'nin erime sıcaklığını 3120K yerine 3073 K olarak vermişlerdir. Buldukları verilerdeki ilk değer 3083 K de 9.2 mPa×s olarak bulunmuştur. Verilen sıcaklıkta UO₂'nin tamamen sıvı olduğunu varsaymışlardır. Elde ettikleri düşük erime sıcaklığı değerinin ise sıcaklık ölçümündeki bir hata olduğunu varsaymışlardır. Buna sebep olarak malzemelerindeki stokometrik (konsantrasyon oranı) bir hata veya tungsten potanın malzemelerini kirletmesini öne sürmüşlerdir.

Grafiklerde de görüldüğü gibi Woodley'in iki kez gerçekleştirdiği deney Palinski ile uyumludur. Palinski, erime noktasında $UO_{2.003}$ 'ün viskozitesini $4.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ olarak bulmuştur. Woodley'in deneysel denkleminde bulunan $4.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ değerinden %7 kadar bir fark vardır. Woodley'in sonuçlarına göre bulunan denklem, bu sebeplerden ötürü, geçerlidir. Yukarıdaki denklem Harding, Martin ve Potter (1989) tarafından da tavsiye edilmiştir.

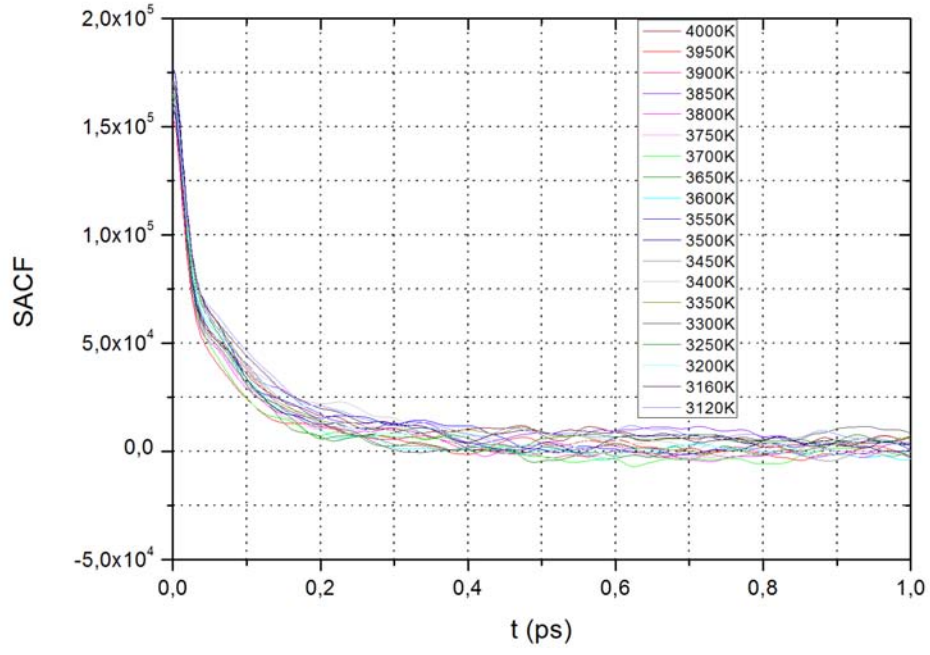
UO_2 'nin viskozitesi Nelson ve diğerleri tarafından da 3028 K ile 3068 K arasında yapılmıştır ve bu sıcaklığın erime sıcaklığının hemen üstünde değer olduğunu iddia etmişlerdir. Buldukları viskozite değerleri sırasıyla $46 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ve $36 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ dir. Denklem ile hesaplanan değerlerden yaklaşık olarak 10 kat daha fazladır. İddia edilenin aksine sıcaklık ve viskozite değerlerine bakıldığında bu değerler sistemin erimiş değilde aslında katı halde yani erime sıcaklığının altında olduğunu bize söyler.

4.6.6.2 Simülasyon ile Stres Oto Korelasyon Fonksiyonu (Stress Autocorrelation Function - SACF) ve Kesme Viskozite (Shear Viscosity) Hesabı

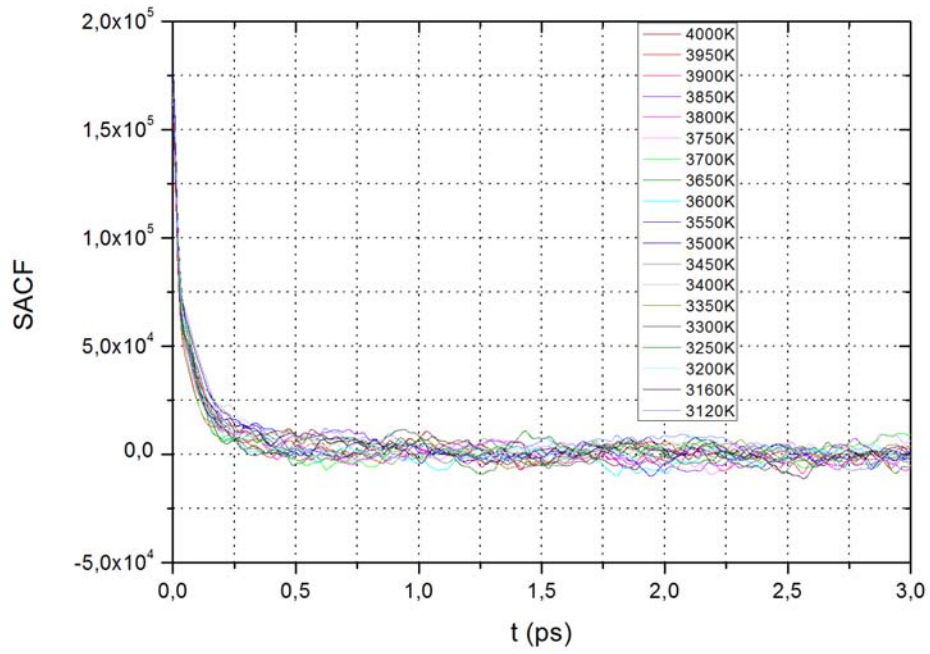
Stres oto korelasyon fonksiyonu

$$\eta(t) = \frac{\rho}{3kT} \frac{1}{N} \sum \langle J_{\alpha\beta}(t_0) J_{\alpha\beta}(t_0 + t) \rangle \quad (4.26)$$

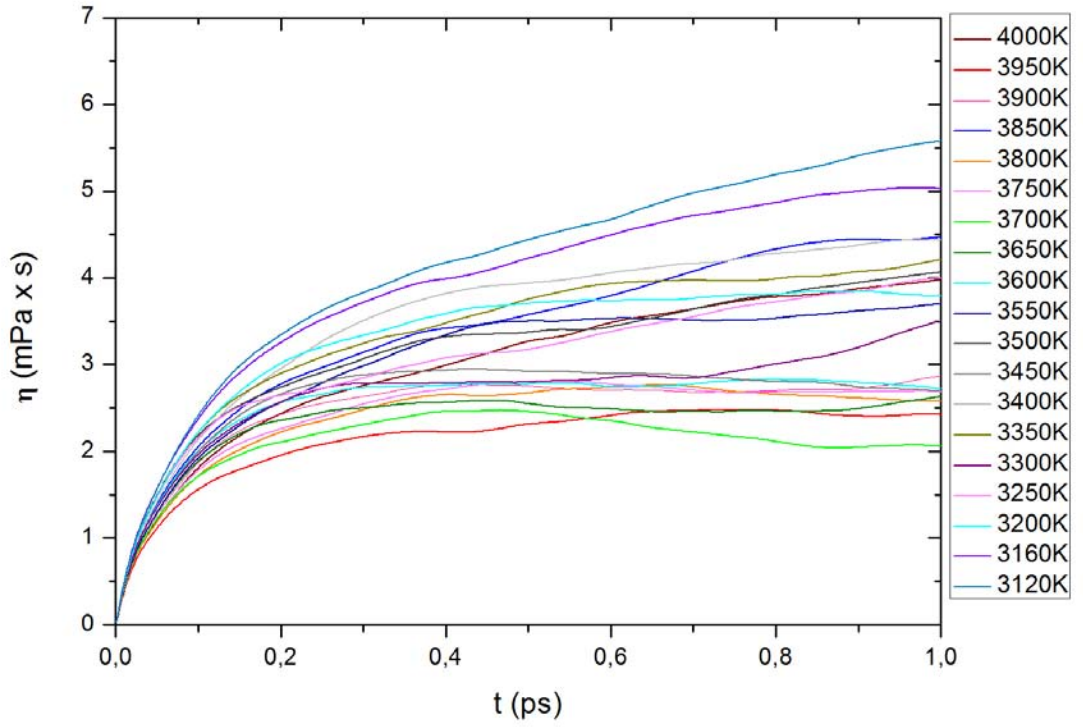
daha önce de yukardaki şekilde tanımlamıştık. İstatistiksel olarak hesaplanan dinamik büyüklüklere göre, hesaplaması hem kolay hem de zaman almamasına rağmen daha düşük doğrulukla bulunan bir değerdir. Simülasyon hesabımızı gerçekleştirirken deneysel yoğunluk (hacim) buna karşılık gelen sıcaklık ve simülasyon parametreleri ile bağımsız bir program kullanarak stres oto korelasyon değerlerini bulduk. Toplam simülasyon adım sayısı 5×10^4 , dengeye gelmesi için geçen adım sayısı 1×10^4 , simülasyon adım aralığı 0.001ps ve simülasyonda ki parçacık sayısı 768 (256 Uranyum ve 512 Oksijen) dir. İlk olarak stres oto korelasyon fonksiyonunu elde ettik. Daha sonra da fonksiyonumuzun trapez yöntemi yardımıyla integralini aldık. Belirli sıcaklıkta kesme viskozite katsayısını bulmak için, grafiğimizde stres oto korelasyon fonksiyonumuzun artık sönümlendiğine emin olduğumuz yeri (1-2 ps civarında artık veriler sıfır etrafında dalgalanmaktadır buda integral hesabı sonucu elde ettiğimiz grafikte hangi kısımdan sonrasını artık sabit olarak kabul edebileceğimizi söyler) seçerek sabitimizi elde ettik.



Şekil 4.25 Stres oto korelasyon fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi. 1 ps ye kadar çizilmiştir.



Şekil 4.26 Stres oto korelasyon fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi. 3 ps ye kadar çizilmiştir.

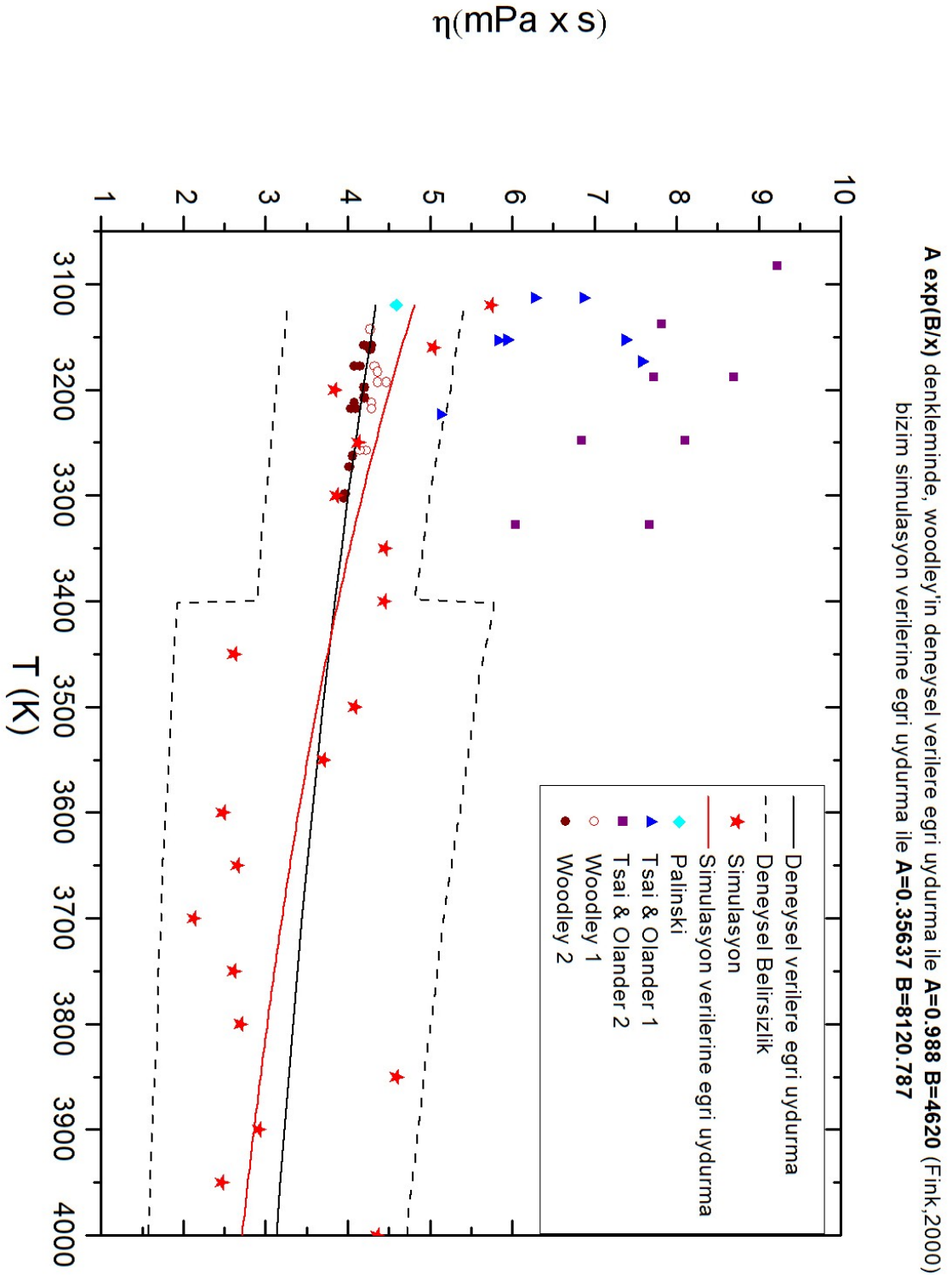


Şekil 4.27 SACF nin eğri altındaki alanının zamanla değişimi. Grafiğin sabit kaldığı yer kesme viskozitesini bize verir.

Verilere baktığımızda, deney yapmanın zor şartları yüzünden (yüksek sıcaklık, radyoaktif bir malzeme olması ve yukarda açıklanan diğer sebepler) deneyde hata oranı yüksektir ($\pm\%25$ ve $\pm\%50$). İlginç bir biçimde simülasyon sonucu bulunan viskozite değerlerinde de bir dağınıklık vardır. Simülasyon sonucu bulunan verilerde, deneyde bulunan verilerdeki gibi bir dağınıklık olmasına karşın böyle bir durumun oluşmasının sebebi farklıdır. Dağınıklık stres tensörünün çok parçacık özelliği yani sistemin bütününe özelliği olmasından kaynaklanır. Tüm parçacıklar üzerinden ortalama alınması söz konusu değildir. Bundan dolayı buradan bulunan viskozite diğer geçiş özelliklerine (difüzyon sabiti gibi) göre daha fazla istatistiksel belirsizliğe sahiptir (Haile, 1992; Allen ve Tildesley, 1991). Bu sebeplerden ötürü, deneysel sonuçlara eğri uydurma yapıldığı gibi (Fink, 2000), kendi verilerimize de aynı denklem ile eğri uydurma yaparak, deneysel ve hata eğrileri ile karşılaştırdık.

Woodley' in bulduğu sonuçlar ile bizim bulduğumuz sonuçlar arasında belirli bir uyum çıkmıştır. Veriler arası uyumla beraber, uydurulan eğrilerin hem davranış hem de bulunan denklem sabitlerinin benzerlik göstermesi de bize sonuçların deneysel değerlere yakın olduğunu söylemektedir. Ayrıca bizim bulduğumuz verilerinde deneysel belirsizlik değerleri içinde kalması ilginçtir. Tsai ve Olander' in yaptığı deneyler hatalı kabul edilmesine rağmen

bu değerleri de grafięimize ekledik.



Şekil 4.28 Kesme viskozitesinin sıcaklıkla değişimi.

4.7 Tartışma

UO₂'in mekanik, termodinamik, statik, dinamik ve transport özellikleri bulundu. Daha öncede süperiyonik malzemeler (AgI) için kullanılmış (Vashishta ve Rahman, 1978) olan bu potansiyel için yeniden UO₂ 'ye uygun parametreler üretildi. Geliştirmek için en önemli adım Texas A&M Üniversitesinden Tahir Çağın'ın ab-initio kuantum mekanik simulasyon sonuçları olmuştur. Böyle bir adım aynı zamanda, uranyum dioksit' in bağlanma enerjisi herhangi bir deney ve ya kuantum mekanik simulasyon tarafından daha önceden elde edilmemiş olduğundan bir ilktir.

Katı durum için sonuçlara baktığımızda O K de elde edilen örgü sabiti, bağlanma enerjisi ve bazı mekanik özelliklerin gayet uyumlu olduğu görülmektedir.

Örgü sabiti ve yüzdesel lineer termal genleşme verileri sıcaklıkla, diğer potansiyel sonuçları gibi, deneysel verilerle beraber uygun olarak değişti. Ancak erime sıcaklığına yakın deneysel eğimde değişme gözlenmesine rağmen bulduğumuz sonuçlarda ise eğim sabit kaldı.

Termodinamik bir özellik olan sabit hacim ve sabit basınçtaki ısı kapasitesi süperiyonik faz geçişini doğru bir şekilde gösterdi ve deneysel verilere benzerlik (λ davranışı) gözlemlendi. Şaşırtıcı olarak ısı kapasitesinin bu davranışı, faz geçişini gösterebilecek en önemli özellik olması bakımından potansiyelimizin doğru olduğunu gösterir, şimdiye kadar yapılmış diğer çalışmalara bakıldığında hiçbirinde λ davranışı gözlenmediği için bu konuda bir ilk olma özelliğini taşır. Ancak geçiş sıcaklığı olması gereken sıcaklığın 400-500K altında çıkmıştır.

Termal genleşme katsayısı eski bir deney ve simülasyon (Basak, 2003) sonucuyla uyumlu olmasına rağmen genel olarak tavsiye edilen ve şu anda kabul gören bir başka deneyden (Martin, 1988) oldukça uzaktır. Mekanik bir özellik olan bulk modülünün sıcaklıkla değişimi, şimdiye kadar yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında orta düzeyde bir sonuç vermektedir. 0 K'de %12 civarında bir sapma ile başlayan grafiğimizin eğimi tüm sıcaklık boyunca deneysel eğrinin eğimi ile aynı değildir. Aralarında küçükde olsa fark vardır.

Statik özellik olan radyal dağılım fonksiyonu ve buradan hesaplanan koordinasyon sayısı deneysel veriler ile oldukça uyumlu davranışlar sergilemektedir. Dinamik ve transport özelliklerden, ortalama kare yerdeğiştirme ve buradan hesaplanan, difüzyon katsayısının ve hız oto korelasyon fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi süperiyonik faz geçiş sıcaklığı da dahil olmak üzere diğer çalışmalar ve deneysel değerlerle uyumludur. Süperiyonik faz geçişi, oksijenin difüzyon sabitinin aniden artması ve hız oto korelasyon fonksiyonunun kısa süreler içerisinde sönümlenmesi ile doğrulanmıştır. Ancak geçiş sıcaklığı olması gereken değerin biraz altında olup benzer sonuçlar ısı kapasitesi verilerinde de vardır.

UO₂'nin sıvı hali için sonuçlarımızı tartışırsak şöyle sonuçlara varabiliriz. İlk olarak daha önce herhangi bir simülasyon sonucu bulunmamıştır. Böylece sıvı durum için bu hesapların bir ilk olduğu söylenebilir. Deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında sabit hacim ve basınçtaki ısı kapasiteleri deneysel belirsizliğin dışına çıkmasına rağmen uygun sonuçlar vermiştir. Termal genleşme sabiti deneysel veri ve deneysel belirsizliğin tamamen dışında kalmıştır. Ancak mertebe olarak tatmin edici bir sonuç sayılabilir. Sadece sıvı durum için hesaplanan stres oto korelasyon fonksiyonu ve buradan bulunan kesme viskozitesi deneysel değerler ile gayet uyumludur. Sonuçlar deneysel belirsizlik içerisinde bulunmaktadır. Viskozite ile ilgili deney yapmak ne kadar güç ve sonuçlarda ki belirsizlik fazla ise simülasyon sonuçlarından viskozite hesabı yapmak kolay ancak bulunan değerdeki belirsizlik deneydeki gibi fazladır. Sıvı durumda ki en ümit verici sonuç budur.

Sonuç olarak hesaplarımızın çoğunluğunda, verilerin hem katı hemde sıvı fazda sıcaklıkla değişimi incelendi. Tüm bu sonuçların ortak noktası ise süperiyonik faz (Bredig ve ya ikinci dereceden) geçişinin gözlenmesidir. Ancak geçiş sıcaklığı olması gereken değer olan ~2620 K'den 400-500K daha az bulundu. Şimdiye kadar anlatılan ve tartışılan sonuçlar ışığında UO₂'in özelliklerini tam doğrulukla verecek bir potansiyel hala yoktur diyebiliriz. Ayrıca klasik moleküler dinamiğin tüm özellikler için olmasada bazı (sabit hacim ve sabit basınçta ki ısı kapasitesi gibi) özellikleri kuantum mekaniksel düzeltmeler olmadan vermesi olanaklı gözükmemektedir. Şunu da son olarak söyleyebiliriz ki bu kadar geniş sıcaklık aralığında geçerliliği olan bir potansiyel literatürde yoktur.

KAYNAKLAR

- Adler, B.J. ve Wainwright, T.E. (1959), *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*, J. Chem. Phys. 31, 459-466.
- Ahlrichs, R. Penco ve G. Scoles (1977), Chem. Phys. 19, 119.
- Ahlström, P., Walcuist, A., Engström, S. ve Jönsson, B. (1989), Mol. Phys. 68, 563.
- Allen, M.P. ve Tildesley, D.J. (1991), *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford.
- Anslyn, E.V., Dougherty, D.A. (2005), *Modern physical organic chemistry*, University Science Books, Sausalito, California.
- Aqueous Solutions, R.A. Horne (ed.), Interscience, New York.
- Ashurst, W.T. ve Hoover, W.G. (1973), "Argon Shear Viscosity via a Lennard-Jones Potential with Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics" Phys. Rev. Lett., 31, 206-208.
- Atkins, P. ve de Paulo, J. (2006), *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, 8. baskı, Oxford.
- Auskern, A.B. ve Belle, J. (1961), J. Nucl. Mater., 3, 267.
- Aziz, R.A. ve Tokay, W. (1975), Mol. Phys. 30, 857.
- Basak, C.B., Sengupta, A.K. ve Kamath, H.S. (2003), J. Alloys Compd. 360, 210.
- Beeman, D. (1976), "Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations", J. Comp. Phys. 20, 130-139.
- Ben-Naim, A. ve Stillinger, F.H. (1972), in *Structure and Transport Processes in Water and*
- Bernardo, D.N., Ding, Y. Krogh-Jespersen, K. ve Levy, R.M. (1994), J. Phys. Chem. 98, 4180.
- Birch, F. (1952), Geophys. Res. 57, 129.
- Bohr, N. (1948), Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat.- Fys. Medd. 18, 144.
- Born, M. ve Mayer, J.E. (1932), Zs. f. Phys. 75, 1.
- Bredig, M.A. (1971), Colloq. Int. CNRS, 205, 183.
- Brinkman, J.A. (1954), J. Appl. Phys. 25, 961.
- Buckingham, R. A. (1961), J. Plan. Space Sci. 3, 205.
- Buckingham, R.A. (1938), Proc. Roy. Soc. (London) A 168, 264.
- Chen, J., Boyer, L.L., Krakauer, H., and Mehl, M.J. (1988), Phys. Rev. B 37, 3295.
- Chen, L. R. ve Chen, Q. H. (1991) J. Phys.: Condens. Matter 3, 775.
- Cleveland, C.L. (1988) New equations of motion for molecular dynamics systems that change shape, J. Chem. Phys. 89, no. 8, 4987-4993.
- Corongiu, G. (1992), Int. J. Quant. Chem. 42, 1209.

- Davies M. (1949), J. Chem. Phys. 17, 374.
- Duncker, A.M. ve Gordon, R.G. (1978), J. Chem. Phys. 68, 700.
- Dunham, J.L. (1932), Phys. Rev. 41, 721.
- Fine, M.E., Brown, L.D. and Marcus, H.L. (1984), Scr. Metall. 18, 951.
- Fink, L.K. (2000), "Thermophysical properties of uranium dioxide", J.Nucl.Mater., 279, 1.
- Flügge, S. (1971), Practical Quantum Mechanics, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 1,
- Foster, K.R. ve Rugheimer, J.H. (1972), J. Chem. Phys. 56, 2632.
- Goble, J.N. ve Winn, J.S. (1979), J. Chem. Phys. 70, 2058.
- Goble, J.N. ve Winn, J.S. (1981), J. Chem. Phys. Lett. 77, 168.
- Gosling, E.M., McDonald, I.R. ve Singer, K. (1973), "On the Calculation by Molecular Dynamics of the Shear Viscosity of a Simple Fluid" Mol. Phys., 26, 1475-1484.
- Govers, K., Lemehov, S., Hou, M., ve Verwerft, M. (2007), J. Nucl. Mater., 366, 161.
- Govers, K., Lemehov, S., Hou, M., ve Verwerft, M. (2008), J. Nucl. Mater., 376, 66.
- Haile, J.M. (1992), Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods, Wiley-Interscience, Kanada.
- Hanley, H.J.M ve Klein, M. (1972), J. Phys. Chem. 76, 1743.
- Harding, J. H., Martin, D. G. ve Potter, P. E. (1989), Thermophysical and Thermochemical Properties of Fast Reactor Materials, Commission of the European Communities Report EUR 12402 EN.
- Hatzke, H.J. (1987), J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 83, 1121.
- Hilburn, H.M. ve Hirschfelder, J.O. (1941), J. Chem. Phys. 9, 61.
- Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. ve Bird, R.B. (1954), Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Hockney, R.M. ve Eastwood, J.W.(1981), Computer Simulation Using Particles, McGraw.Hill, New York.
- Hoover, W. G. (1985) Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions, Phys. Rev.A 31, 1695-1697.
- Hungtington, H.B. (1958), Solid State Phys. 7, 213.
- Hutchings, M.T. (1987) High-Temperature Studies of UO and ThO using Neutron Scattering Techniques, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 83, 1083-1103.
- Jorgensen, W.L. vd. (1983), J. Chem. Phys. 79, 926.
- Karakasdis, T. ve Lindan, P.J.D., (1994) J. Phys. Condens. Matter 6, 2965.
- Keesom, W.N. (1912), Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl. 246, Section 6.
- Kihara, T. (1964), Adv. Chem. Phys. 5, 147.
- Kittel, C., (1971), Introduction to Solid State Physics, 4 th ed. ,Wiley, New York.

- Kittel, C., (1986), Introduction to Solid State Physics, 6 th ed., John Wiley&Sons, New York.
- Klein, M., ve Hanley, H.J.M. (1970), J. Chem. Phys. 53, 4722.
- Kobashi, K. ve Kihara, T. (1980), J. Chem. Phys. 72, 378.
- Kratzer, A. (1920), Zs. f. Phys. 3, 289.
- Kryachko, E.S. ve Koga, T. (1985), Adv. Quant. Chem. 17, 97.
- Kumari, M. ve Dass N. (1990), J. Phys.: Condens. Matter 2, 7891.
- Kusalik, P.G., Liden, F. ve Svishchev, I.M. (1995), J. Chem. Phys. 103, 10169.
- Le Roy, R.J. ve van Kranendonk, J. (1974), J. Chem. Phys. 61, 4750.
- Lees, A.W. ve Edwards, S.F. (1972), "The Computer Study of Transport Processes under Extreme Conditions" J. Phys. C, 5, 1921-1929.
- Lennard-Jones, J.E. (1924).Proc. Roy. Soc. (London) A 106, 463.
- Li, J. H., Liang, S. H. Guo, H. B. ve Liua, B. X. (2005) "Four-parameter equation of state of solids" Applied Physics Letters 87, 194111.
- Lippincott, E.R. (1953), J. Chem. Phys. 21, 2070.
- Lippincott, E.R. ve Steele, D. (1961), J. Chem. Phys. 35, 2065.
- Marin, J.E. ve Contamin, P. (1969), J. Nucl. Mater., 30, 16.
- Martin, D. G. (1989), High Temp. – High Press. 21,13.
- Martin, D.G. (1988), The Thermal Expansion of solid UO and (U,Pu) Mixed Oxides - A Review and Recommendations, J. Nucl. Mater. 152 94-101.
- Mason, E. A. ve Schamp, H.W. (1958), Ann. Phys. (USA) 4, 233.
- Meek T., Hu M. ve Haire, M.J. (2000) "Semiconductor Properties of Uranium Oxides" Waste Management 2001 Symposium, Tucson Arizona.
- Metropolis, N. ve Ulam, S. (1949),. The Monte Carlo method. J. Am. stat. Ass., 44, 335-41.
- Morse, P.M. (1929), Phys. Rev. 34, 57.
- Murnaghan, F.D. (1951), "Finite Deformation of an Elastic Solid", Chapman & Hall, London.
- Nain, V.P.S. ,Aziz, R.A., Jain, P.C. ve Saxena (1976), S.C., J. Chem. Phys. 65, 3242.
- Nelson, R. P., Rasmussen, J. J. ve Slagle, O. D. (1971), Properties of Molten Fast-Reactor Oxide Fuels, pp. 2-4 to 2.26 of Battelle-Northwest Laboratory Report BNWL-1279 (Şubat 1970); this study is also briefly described by J. L. Bates, C. E. McNeilly and J. J. Rasmussen, Materials Research 5, 11.
- Niesar, U. vd. (1990), J. Phys. Chem. 94, 7949.
- Niesar, U., vd. (1989), Int. J. Quant. Chem. Symp. 23, 421.
- Nose, S. (1984) A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, Mol. Phys. 52, 255-268.
- Nose, S. ve Klein, M.L. (1983), Constant pressure molecular dynamics for molecular systems, Mol. Phys., 50(5), 1055-1076.

- Olander, D.R. (1976), Fundamental Aspects of Nuclear Fuel Elements, Technical Information Center, Energy Research and Development Administration.
- Olander, R.D. (1976), Fundamental Aspects of Nuclear Fuel Elements Technical Information Center, Energy Research and Development Administration. p. 173.
- Pack, R.T. (1978) Chem. Phys. Lett. 55, 197.
- Palinski, R. (1980), Core Melts - Measurement of Some Thermophysical Properties of Liquid Reactor Materials at High Temperatures, Commission of European Communities Joint Research Centre, Ispra Establishment, Italy Report EUR 7002 EN.
- Perrin, J. (1909).Annales de Chimie et de Physique, 18, 1.
- Quentrec, B. ve Brot, C. (1975) New methods for searching for neighbours in molecular dynamics computations, J. Comp. Phys. 13, 430-432.
- Rahman, A. ve Stillinger, F.H. (1972), J. Chem. Phys. 57, 1281.
- Rashev, S. ve Moule, D.C. (2003), Chem. Phys. 295, 109.
- Refson, K. (2000), Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers., Computer Physics Communications, 126(3):309-328.
- Refson, K. ve Pawley, G. S. (1987), Molecular dynamics studies of the condensed phases of n-butane and their transitions, I Techniques and model results, Mol. Phys. 61, no. 3, 669-692.
- Rose, J.H., Smith, J.R., Guinea, F. ve Ferrante, J. (1984), J. Phys. Rev. B 29 , 2963.
- Rowlinson, J.S. (1951), Trans. Faraday Soc. 47, 120.
- Rydberg, R. (1932), Zs. f. Phys. 73, 376.
- Shimoji, M., (1977), Liquid Metals, Academic Pres, London.
- Simons, G., Parr, R.G. ve Finlan, J.M. (1973), J. Chem. Phys. 59, 3229.
- Sinanoğlu, O. ve Pitzer (1959), K.S. J. Chem. Phys. 31, 960.
- Sindzingre, P. ve Gillan, M.J. (1988), J. Phys. C: Solid State Phys. 21, 4017.
- Steele, D., Lippincott, E.R. ve Vanderslice, J.T. (1962), Rev. Mod. Phys. 34, 239.
- Stillinger, F.H. ve David, C.W. (1978) J. Chem. Phys. 69, 1473.
- Stillinger, F.H. (1972), J. Chem. Phys. 57, 1780.
- Stillinger, F.H. (1979), J. Chem. Phys. 71, 1647.
- Stockmayer, W.N. (1941), J. Chem. Phys. 9, 398.
- Svishchev, I.M., Kusalik, P.G., Wang, J. ve Boyd, R.J. (1996), J. Chem. Phys. 105, 4742.
- Thakkar, A.J. (1975), J. Chem. Phys. 62, 1693.
- to Organic Molecular Solids, Springer-Verlag, Berlin.
- Tsai, H. C. ve Olander, D. R. (1972), The Viscosity of Molten Uranium Dioxide, J. Nucl. Mater. 44, 83-86.
- Varshni, Y.P. (1957), Rev. Mod. Phys. 29, 664.

- Vashishta, P. ve Rahman, A. (1978), Phys. Rev. Lett., 40,1337.
- Verlet, L. (1967), "Computer 'experiments' on classical fluids. 1. thermodynamical properties of lennard-jones molecules", Phys. Rev. 165, 201-214.
- Vinet, P., Rose, J.H., Ferrante, J. ve Smith, J.R. (1989) J. Phys.: Condens. Matter 1, 1941.
- Waseda, Y. (1980), The Structure of Non-Crystalline Materials, McGraw-Hill.
- Watts, R.O. (1974), Mol. Phys. 28, 1069.
- Watts, R.O. ve McGee, I.G. (1976), Liquid State Chemical Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Wentzcovitch, R.M. (1991) Invariant molecular-dynamics approach to structural phase transitions, Phys. Rev. B 44, no. 5, 2358-2361.
- Woodley, R. E. (1974), The Viscosity of Molten Uranium Dioxide, J. Nucl. Mater. 50, 103-106.
- Wyckoff, G. (1963), Crystal Structure, Vol 1, Wiley, NewYork.
- Yamada, K., Kurosaki, K., Uno, M. ve Yamanaka, S. (2000), J. Alloys Compd. 307, 10.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 22.10.1976

Doğum yeri Türkoğlu

Lise 1992-1995 Toros Fen Lisesi

Lisans 1995-1999 Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fizik Bölümü

Yüksek Lisans 1999-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı

Doktora 2002-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2000-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi