T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALİK KURŞUN NANOKRİSTALLERİN TERMAL, YAPISAL VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİŞİMİYLE İNCELENMESİ

DERYA ERASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ünal DÖMEKELİ

EDİRNE-2024

DERYA ERASLAN'ın hazırladığı **"METALİK KURŞUN NANOKRİSTALLERİN TERMAL, YAPISAL VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİŞİMİYLE İNCELENMESİ"** başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından **Fizik** Anabilim Dalında bir **Yüksek Lisans tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Doç. Dr. Ünal DÖMEKELİ

Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL

Doç. Dr. İlker ORUÇ

Tez Savunma Tarihi: 22/02/2024

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Tez Danışmanı İmza

Doç. Dr. Ünal DÖMEKELİ

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Özlem ÇETİN ERDOĞAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALINI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

22/02/2024
Derya ERASLAN
İmza

Yüksek Lisans Tezi

Metalik Kurşun Nanokristallerin Termal, Yapısal ve Dinamik Özelliklerinin Moleküler Dinamik Benzetişimiyle İncelenmesi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Nanobilim ve nanoteknolojinin gelişmesinde önemli rolü olan metalik nanokristaller, yüzey etkilerinden dolayı yığın (bulk) malzemelere göre, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, optik geçirgenlik, yüksek esneklik ve dayanım gibi pek çok eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Yeni nano teknolojik cihazların geliştirilmesi ve üretimi için özellikle nanokristallerin termal, mekanik ve elektronik özelliklerinin iyi bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Ayrıca, nanokristalin ebadına, şekline ve boyutuna bağlı olarak termal ve mekanik özelliklerinin karakterizasyonu öne sürülen teorik önermelerin geçerliliğinin anlaşılması için de önemli bir dayanaktır. Nanokristallerin termal, mekanik, optik ve elektronik özellikleri üzerine deneysel yöntemlerle yapılmış pek çok çalışma olmasına rağmen deneysel teknikler sıcaklık ve basınç gibi dış etkiler altında nano-yapıların atomik yapısal ve dinamik özelliklerini açıklamada oldukça sınırlıdır. Teorik alanda ise, bilgisayar teknolojisinin ve hesaplama yöntemlerinin hızlı gelişimi ile özellikle de moleküler dinamik benzetişim tekniği, deney ortamında kontrol edilemeyecek pek çok dış etkeni kolaylıkla ele alarak nanokristallerin erime mekanizmasını anlamada zengin bir analiz imkânı sunar.

Bu çalışmada, kurşun metalik nanokristallerin termal, yapısal ve dinamik özellikleri üzerinde nano-yapının ebat, şekil ve boyut etkileri geniş sıcaklık ölçeğinde moleküler dinamik benzetişim tekniği kullanılarak araştırıldı. Ayrıca, bu etkilerin kurşun nanokristallerin erime mekanizması üzerindeki rolleri belirlendi.

Yıl : 2024

Sayfa Sayısı : 101

Anahtar Kelimeler: Kurşun, metalik nanokristal, moleküler dinamik benzetişimi, termal ve yapısal özellikler, erime mekanizması olayı

Master Thesis
Investigation of Thermal, Structural and Dynamic Properties of Metallic Lead Nanocrystals by Molecular Dynamics Simulation
Trakya University Institute of Natural Sciences
Department of Physics

ABSTRACT

Metallic nanocrystals, which have an important role in the development of nanoscience and nanotechnology, have many unique physical and chemical properties such as high thermal and electrical conductivity, optical transmittance, high flexibility and strength compared to bulk materials due to their surface effects. For the development and production of new nano technological devices, it is necessary to have a good understanding of the thermal, mechanical and electronic properties of nanocrystals. In addition, the characterization of the thermal and mechanical properties of the nanocrystal depending on its size, shape and size is an important basis for understanding the validity of the theoretical propositions put forward. Although there are many studies conducted with experimental methods on the thermal, mechanical, optical and electronic properties of nanocrystals, experimental techniques are very limited in explaining the atomic structural and dynamic properties of nanostructures under external effects such as temperature and pressure. In the theoretical field, with the rapid development of computer technology and calculation methods, especially molecular dynamics simulation technique, it offers a rich analysis opportunity to understand the melting mechanism of nanocrystals by easily handling many external factors that cannot be controlled in the experimental environment.

In this study, the effects of size, shape, and size of the nanostructure on the thermal, structural, and dynamic properties of lead metallic nanocrystals were investigated using the molecular dynamics simulation technique on a wide temperature scale. In addition, the roles of these effects on the melting mechanism of lead nanocrystals were also determined.

Year : 2024

Number of Pages : 101
Keywords : Lead, metallic nanocrystal, molecular dynamics simulation, thermal and structural properties, melting mechanism phenomenon

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve tüm tez çalışma sürecim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle her konuda yardımcı olan ve yön gösteren danışman hocam sayın Doç. Dr. Ünal DÖMEKELİ' ye ve ders aşamam sırasında yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen hocam sayın Prof. Dr. Okan AKANKAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma sürecim boyunca beni her zaman sabırla destekleyen ve teşvik eden sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Bu çalışma, Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (TÜBAP) tarafından TÜBAP-2023/69 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBAP' a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

DOĞRULUK BEYANI…….*iii*
ÖZET…….*iv*
ABSTRACT……*v*
TEŞEKKÜR……*vii*
SİMGELER DİZİNİ……..……*x*
KISALTMALAR DİZİNİ……*xi*
ŞEKİLLER DİZİNİ……..…..*xii*
ÇİZELGELER DİZİNİ……..……*xv*

1. GİRİŞ…….1
2. METALİK NANOKRİSTALLER……..……..……4
2.1 Nanokristallerin Sınıflandırılması…..5
2.2.1 Metalik Nanoparçacıklar..……... 7
2.2.2 Metalik Nanoteller…….……8
2.2.3 Metalik Nanofilmler…….....9
2.3 Nanokristallerin Üretim Yöntemleri…….10
2.4 Nanokristallerin Termal Özellikleri…… 13
2.5 Kurşun Nanokristallerin Üretimi ve Özellikleri…….. 14
3. KLASİK MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİŞİMİ..……18
3.1 Atomlar-arası Etkileşme Potansiyelleri…….……21
3.2 Hareket Denklemlerinin İntegrasyonu…….……22
3.3 Periyodik Sınır Koşulları ve Potansiyel Kesme İşlemi…….……25
3.4 İstatiksel Topluluklar…..……28
3.5 Benzetişim Prosedürü……30
3.6 Yapısal ve Dinamik Özellikler……34
3.7 Termal Özellikler……37

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....41
4.1 Metalik Kurşun Yığının (Bulk) Benzetişimi……41
4.2 Metalik Kurşun Nanoparçacıkların Benzetişimi……44
4.3 Metalik Kurşun Nanotellerin Benzetişimi…….……57
4.4 Metalik Kurşun Nanofilmlerin Benzetişimi…….……69
4.5 Tartışma……..……76
KAYNAKLAR……80
ÖZGEÇMİŞ……...86

SİMGELER DİZİNİ

$U(r)$: Potansiyel enerji

$V_{ij}(r_{ij})$: Çiftler potansiyeli

a_o : Örgü parametresi

E_o : Kohezif enerji

T_m : Erime sıcaklığı

ΔH_m : Erime entalpisi

B_o : Hacim modülü

C_p : Sabit basınçlı ısı sığası

C_V : Sabit hacimli ısı sığası

$g(r)$: Çiftler dağılım fonksiyonu

k_B : Boltzmann sabiti

KISALTMALAR DİZİNİ

MD	: Moleküler Dinamik
SC	: Sutton – Chen
fcc	: Yüzey merkezli kübik yapı
N	: Atom sayısı
E	: Toplam enerji
P	: Basınç
T	: Sıcaklık
V	: Hacim
NP	: Nanoparçacık
NT	: Nanotel
NF	: Nanofilm
KNP	: Küresel nanoparçacık
KONP	: Kesik-octahedron nanoparçacık
SNT	: Silindirik nanotel
KNT	: Kare nanotel
ÇDF	: Çiftler dağılım fonksiyonu
TEM	: Geçirgen elektron mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
XRD	: X-ışınımı kırınımı
BM	: Birch-Murnaaghan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nanomalzemelerin sınıflandırılması: (a) 0-D nanoparçacık (b) 1-D nanotel (c) 2-D nanofilm (d) 3-D nanomalzemeler……..... 5

Şekil 2.2. Nanokristallerin hazırlama yöntemlerinin şematik gösterimi…….. 10

Şekil 2.3. Mekanik aşındırma yöntemi ile nano-yapıların üretilmesi…….. 11

Şekil 2.4. Au nanoparçacığı için erime sıcaklığının parçacığın ebadına göre değişimi……..... 14

Şekil 2.5. Pb nanoparçacıklarının TEM görüntüsü…….. 15

Şekil 2.6. (a) 20 nm ve (b) 80 nm çaplı Pb nanotellerinin TEM görüntüsü…… 16

Şekil 2.7. (a) 60 nm ve (b) 14 nm kalınlığına sahip Pb nanofilmlerin TEM görüntüsü…….. 17

Şekil 3.1. Moleküler dinamik benzetişim algoritmasının akış diyagramı……..... 20

Şekil 3.2. Sekiz imaj kutusu içeren bir benzetişim kutusunun iki boyutlu temsili... 26

Şekil 3.3. Pb nanokristal yapıların oluşturulmasının şematik gösterimi…… 31

Şekil 3.4. Metalik bir sistem için birinci ve ikinci en yakın komşu koordinasyon kürelerinin ve karşılık gelen ÇDF' nin şematik gösterimi……..... 35

Şekil 3.5. Nanokristal ve yığın (bulk) sistemlerin erime sıcaklığının tahmin edilmesinde kullanılan yapısal ve termodinamik büyüklüklerin katı ve sıvı fazdaki karakteristik davranışlarının şematik gösterimi……..... 39

Şekil 4.1. Yığın (bulk) Pb için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi…….. 42

Şekil 4.2. Yığın (bulk) Pb için toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi…… 42

Şekil 4.3. Yığın (bulk) Pb için ÇDF fonksiyonu……..…… 44

Şekil 4.4. Pb (a) KNP ve (b) KONP için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi……. 45

Şekil 4.5. Pb (a) KNP ve (b) KONP için ısı sığası Cp' nin sıcaklığa bağlı değişimi……..... 47

Şekil 4.6. Isıtma boyunca farklı sıcaklıklarda Pb KNP için ÇDF fonksiyonu……. 48
Şekil 4.7. Isıtma boyunca farklı sıcaklıklarda Pb KONP için ÇDF fonksiyonu….. 49
Şekil 4.8. Pb (a) KNP (b) KONP için difüzyon katsayının sıcaklığa bağlı değişimi……..... 50
Şekil 4.9. *d*=6 nm çapa sahip Pb (a) KNP ve (b) KONP için atomik konfigürasyonun farklı sıcaklıklardaki anlık MD benzetişim görüntüleri…..... 51
Şekil 4.10. Pb KNP ve KONP için erime sıcaklığının parçacık ebadına bağlı değişimi…… 53
Şekil 4.11. Pb KNP ve KONP için erime entalpisinin parçacık ebadına bağlı değişimi…… 53
Şekil 4.12. *d*=6 nm parçacık ebadına sahip Pb KNP ve KONP için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi……..... 54
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda *d*=6 nm çapa sahip Pb KNP için atomik konumların x-y düzlem kesitli MD benzetişim görüntüleri……..... 56
Şekil 4.14. *d*=6 nm çapa sahip Pb KNP için Kabuk-1, Kabuk-2, Kabuk-3, Kabuk-4 ve Kor bölgelerindeki atomlar için farklı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayısı……..... 57
Şekil 4.15. Pb (a) SNT ve (b) KNT için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi…… 58
Şekil 4.16. *d*=4 nm çapa sahip Pb SNT için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi…… 59
Şekil 4.17. Pb (a) SNT ve (b) KNT için ısı sığası Cp' nin sıcaklığa bağlı değişimi……..... 60
Şekil 4.18. Isıtma süresince farklı sıcaklıklarda Pb SNT için ÇDF fonksiyonu….. 61
Şekil 4.19. Isıtma süresince farklı sıcaklıklarda Pb KNT için ÇDF fonksiyonu….. 62
Şekil 4.20. Pb (a) SNT (b) KNT için difüzyon katsayının sıcaklığa bağlı değişimi……..... 63
Şekil 4.21. Pb (a) 4 nm çaplı SNT ve (b) 4 nm kare kesit uzunluklu KNT için farklı sıcaklıklardaki anlık MD benzetişim görüntülerinin önden görünümü…….. 64
Şekil 4.22. Pb SNT ve KNT için erime sıcaklığının telin ebadına bağlı değişimi... 65
Şekil 4.23. Pb SNT ve KNT için erime entalpisinin telin ebadına bağlı değişimi... 65
Şekil 4.24. Pb *d*=4 nm çaplı SNP ve 4 nm kare kesit uzunluklu KNT

için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi……. 66
Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklarda *d*=6 nm çapa sahip Pb SNT için atomik konumların x-y düzlem kesitli MD benzetişim görüntüleri……. 67
Şekil 4.26. *d*=6 nm çapa sahip Pb SNT için Kabuk-1, Kabuk-2, Kabuk-3, Kabuk-4 ve Kor bölgelerindeki atomlar için farklı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayısı…….. 68
Şekil 4.27. Pb NF için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi……... 70
Şekil 4.28. Pb NF için ısı sığası Cp' nin sıcaklığa bağlı değişimi…… 70
Şekil 4.29. Isıtma süresince farklı sıcaklıklarda Pb NF için ÇDF fonksiyonu……. 71
Şekil 4.30. Pb NF için difüzyon katsayının sıcaklığa bağlı değişimi……... 72
Şekil 4.31. Pb NF için erime sıcaklığının telin ebadına bağlı değişimi……... 72
Şekil 4.32. Pb NF için erime entalpisinin telin ebadına bağlı değişimi……... 73
Şekil 4.33. Farklı sıcaklıklarda *d*=6 nm kalınlığa sahip Pb NF için atomik konfigürasyonun x-z düzlem kesitli anlık MD benzetişim görüntüleri…… 74
Şekil 4.34. Pb NP, NT ve NF için erime sıcaklığının nanokristalin ebadına bağlı değişimi……... 75
Şekil 4.35. Pb NP, NT ve NF için erime entalpisinin nanokristalin ebadına bağlı değişimi……... 75
Şekil 4.36. *d*=4 nm ebada sahip Pb NP, NT, NF ve yığın (bulk) için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi…… 76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Pb metali için SC potansiyel parametreleri…..……...……..... 22
Çizelge 3.2. Pb KNP ve KONP için parçacık çapı (d) ve atom sayısı (N)……... 32
Çizelge 3.3. Pb SNT için telin çapı (d), KNT için kare kesitin yanal uzunluğu (d), tellerin yüksekliği (H) ve atom sayısı (N)..…… 32
Çizelge 3.4. Pb NF için film kalınlığı (d), [100] ve [010] doğrultularındaki yanal uzunlukları ve atom sayısı (N)……..... 33
Çizelge 4.1. Yığın (bulk) Pb' nin fiziksel özellikleri……...……..... 43

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nanobilim ve nanoteknolojik gelişmelerin başlangıcından bu yana metalik nanokristaller pek çok araştırmacının odak noktası olmuştur (Ridings, Aldershof, & Hendy, 2019; Ridings & Hendy, 2022; Wolf, 2006). Bu materyaller yüksek yüzey/hacim atom oranına sahip olmaları ve karmaşık yüzey morfolojilerinden dolayı yığın (bulk) malzemelerinkinden farklı olarak eşsiz termal, mekanik, katalitik, elektronik, optik ve manyetik özelliklere sahiptirler (Guder & Sengul, 2020; Mackerle, 2005; Wu, Pavloudis, Verkhovtsev, Solov'yov, & Palmer, 2022). Bu özelliklerinden dolayı metalik nanokristaller nanoteknolojinin birçok uygulama alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Nanokristallerin nanoteknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasının ana nedeni, küçük boyutları ve yapılarından kaynaklanmaktadır (Bönnemann & Richards, 2001). Cihaz tasarımlarını iyileştirmek için boyut ve şekil oluşumunu kontrol etme konusunda yeni bilgilere ihtiyaç duyulur. Bu nedenle, metalik nanokristallerin termal kararlılığını, erime mekanizmasını ve yapısal özelliklerini anlamak, cihazların minyatürleştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Lu, Li, Cao, & Meng, 2009). Nanokristallerin bu özellikleri sıcaklık ve basınç gibi çevresel şartlardan etkilenmektedir ve bu şartlar deney ortamında kontrolü zor olduğundan deneysel olarak analiz edebilme yeteneğini oldukça zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, bu çalışma kapsamında yapılacak klasik moleküler dinamik (MD) benzetişimi laboratuvar ortamında ortaya çıkabilecek çevresel etkileri kaldırma ve kontrol etme açısından eşsiz kolaylık sağlayarak zengin bir analiz yapabilme yeteneği sunar.

Nanokristaller endüstrideki pek çok alanda kullanımının yanı sıra sağlık ve biyomedikal bilimlerde kullanımları üzerine araştırmalar çok aktif olmasına rağmen, bazı dinamik ve termodinamik özelliklerin ve çeşitli nanokristal yapıların birçok özel karakteristiğinin altında yatan fiziksel mekanizmaların gerçek zamanlı gözlemi ve analizi deneysel olarak kolayca elde edilemez. Küçük boyutlardaki nanokristallere yönelik

hesaplama algoritmalarının ve mevcut hesaplama kaynaklarının hızlı gelişimi nedeniyle, MD benzetişimi, diğer hesaplama yöntemleriyle birlikte, bu hızla gelişen ve genişleyen alanda giderek daha önemli bir yer işgal etmektedir. Bu nedenle MD benzetişimi, atomik ölçekte metalik nanokristallerin sıcaklık etkisi altında yapısal evriminin araştırılmasında uygun bir araçtır. Örneğin, daha önce Lewis vd. (Lewis, Jensen, & Barrat, 1997) MD benzetişimi ile metal nanoparçacıkların erimesi ve yoğunlaşması üzerine bir rapor bildirmişlerdir. Kim vd. (Kim & Lee, 2009) bazı tek bileşenli metal nanoparçacık ve nanotellerin erime noktalarını ebada bağlı olarak nasıl değiştiğini açıklamışlardır. Wang vd. (Wang, Teitel, & Dellago, 2005) ikosahedron altın nanoparçacıklarının erime davranışını analiz etmişlerdir. Luo vd. (Luo, Qiang; Wang, Xin-Qiang; He, Huan-Dian; Wu, Zhi-Min; Xiao, 2006) bakır ve gümüş nanoparçacıklarını simüle ederek erime noktalarının boyutla doğrusal olarak değişmediğini rapor etmişlerdir. Domekeli vd. (Domekeli, Sengul, Celtek, & Canan, 2018) Pd-Ni nanoparçacıklarının erime mekanizmaları üzerine yaptıkları çalışmada nanoparçacığın yüzey erimesi yaparak iki aşamada eridiğini bildirmişlerdir. Sengul (Sengul, 2020) Pd-Zr nanotellerinin erime süreci boyunca yerel yapısındaki değişimi incelemiştir. Pd-Zr nanotelleri erime sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, telde bir boyun oluşmaya başlar ve dengelenmiş çalışma süresi ile boyun çapı hızla azalır. Son olarak, nanotel boyun kısmından kırılarak küresel nanoparçacığa dönüşür.

Kurşun (Pb) elementi insanlık tarihi boyunca (yaklaşık 6000 yıldan beri) demir elementi kadar kritik bir öneme sahip olmuştur. Bu element sağlamış olduğu özellikleri ile beraber pek çok farklı alanda kullanılan doğal yapılar içerisindedir. Özellikle pek çok farklı maddenin ya da malzemenin daha sağlıklı ve güvenli bir şekilde kullanılması için ön plana çıkar. Pb elementinin en önemli özelliklerinden birisi kolayca işlenebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı Pb elementi pek çok farklı alanda kolay bir şekilde değerlendirilir. Ayrıca, Pb kolayca şekil alabilen, korozyona karşı dayanıklı ve özgül ağırlığı olan bir malzeme olmasının yanı sıra değişik alaşımlar ile kullanabilme yeteneğinden dolayı daima bir adım öne çıkmaktadır. Pb elementi sahip olduğu eşsiz bu özelliklerinden dolayı nükleer enerji santrallerinden endüstrinin pek çok alanında özellikle de enerjinin depolanması alanında sıklıkla kullanılmaktadır (May, Davidson, & Monahov, 2018; Pan vd., 2019). Son zamanlarda, metalik Pb nanokristaller optik cihazlar, sensörler, güneş pilleri ve mikro-elektronik cihazlar gibi uygulamaları ile pek çok araştırmacının ilgi odağı

olmuştur (Chen, Fei, Cui, Zheng, & Zhang, 2007; Hosseini, Askari, & Ezzati, 2014; Karna vd., 2011; Moros, Rösner, & Wilde, 2011; Sun vd., 2020; Thangarasu, Palanisamy, Roh, & Jung, 2020; Zhang & Walker, 2004). Örneğin, Zhang vd. (Zhang & Walker, 2004) Pb nanoparçacıklarının 325–380 °C' de Pb/Al katı çözeltisinden çöktürülerek elde edildiğini rapor etmişlerdir. Chen vd. (Chen vd., 2007) Al ortamı (matris) içinde dağılmış Pb nanoparçacıklarının yüzey erimesi gerçekleştirmesi sonucunda parçacıklar arası iç sürtünmenin anormal bir şekilde arttığını gözlemlemişlerdir. Karna vd. (Karna vd., 2011), 7 nm' lik ikosahedral Pb nanoparçacığının manyetik momentini, 6 nm' lik yüzey merkezli kübik (fcc) Pb nanoparçacığından yaklaşık olarak 140 kat daha büyük olduğunu rapor etmişlerdir. Moros vd. (Moros vd., 2011), alüminyum çoklu-kristali ortamına gömülmüş Pb nanoparçacıklarının erime noktasını ve entalpisini deneysel teknikler kullanarak analiz etmiştir. Hosseini vd. (Hosseini vd., 2014) Pb nanoparçacık katkılı nano-kompozit malzeme sentezleyerek X-ışını kırınım (XRD) analiz sonuçlarını rapor etmişlerdir. Thangarasu vd. (Thangarasu vd., 2020), Pb nanoparçacıklarını kullanarak Pb-karbon hibrit pili geliştirmişlerdir. Sun vd. (Sun vd., 2020) MD benzetişim tekniğini kullanarak farklı nano-geometrilere sahip Pb nano-partiküllerinin katı-sıvı faz geçişini analiz etmişlerdir.

Literatürdeki mevcut bu çalışmalar ışığında düşük boyutlu malzeme tasarımı, yüzey alanını genişleterek maliyeti azaltmanın en uygun yöntemi olduğundan, nano-ölçekli Pb malzemeler üzerine yapılan çalışmalar oldukça önem kazandığı görülmektedir. Fakat nano-ölçekli minyatür araçların tasarlanmasında ve geliştirilmesinde oldukça öneme sahip sıcaklık gibi dış faktörler altında metalik Pb nanokristallerin termal kararlılığı, erime mekanizması ve yapısal özellikleri üzerine yapılmış çalışma sayısı halen oldukça azdır. Bu motivasyon ile bu tezde geniş bir sıcaklık ölçeğinde metalik Pb nanokristallerinin bağlanma enerjisi, ısı kapasitesi, erime entalpisi ve erime sıcaklığı gibi termal özelliklerinin yanı sıra yapısal ve dinamik özellikleri belirlemek için yapısal dağılım fonksiyonları ve difüzyon katsayısı klasik MD benzetişim tekniği kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ışığında Pb nanokristalin geniş bir sıcaklık aralığında termal kararlılığının nano-yapının ebadına (size), şekline (shape) ve boyutuna (dimension) ne ölçüde bağlı olduğu belirlendi. Ayrıca, ısıtma süreci boyunca Pb nanokristallerin erime mekanizmasının karakterizasyonu tanımlandı.

BÖLÜM 2

METALİK NANOKRİSTALLER

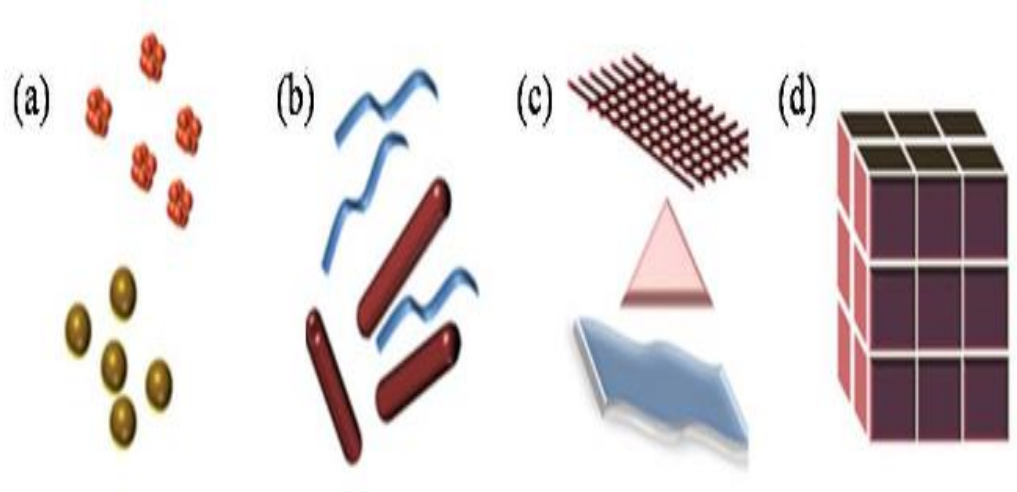
Nanomalzemeler, nanobilim ve nanoteknolojinin en önemli yapı taşlarıdır. Son yirmi yıldan beri, nano-yapı bilimi ve teknolojisi dünya çapında inanılmaz bir şekilde büyüyen ve disiplinler-arası bir araştırma ve geliştirme faaliyeti alanı haline gelmiştir. Nanomalzemeler, en az bir boyutta 1 nm ile 100 nm arasında ebada sahip kristaller, çubuklar veya küreler şeklindeki parçacıklar olarak tanımlanabilir. Bir nanometre, metrenin milyarda biri veya 10^{-9} m' dir. Bu ebat aralığındaki malzemeler, dikkate değer eşsiz özellikler sergilemektedir. Örneğin, nanometre ölçeğindeki nanokristaller, yığın (bulk) halindekilerine göre daha düşük bir erime noktasına ve örgü sabitine sahiptir. En önemli nanomalzeme gruplarından birisi metallik nanokristallerdir. Metallik nanokristaller termal, mekanik, fotokimyasal, elektrokimyasal, optik, manyetik özellikleriyle öne çıkmalarına rağmen özelliklede katalitik özellikleri bakımından pek çok sektörde hayati önem taşımaktadır (Pawar, Singh, Meher, Gupta, & Chourasia, 2014). Örneğin, metal nanoparçacıklara dayalı heterojen katalizörler, katalitik konvektörlerde örneklendiği gibi, endüstriyel açıdan önemli birçok kimyasalın ve farmakolojik maddenin üretimi ve çevrenin korunması için paha biçilmezdir (Ruditskiy, Choi, Peng, & Xia, 2014).

Nanokristaller, atomların özellikleri ile yığın (bulk) malzemelerin arasındaki yapısal özelliklere sahiptir. Mikro yapılı malzemelerin çoğu, yığın (bulk) formlarındaki malzemelere benzer özelliklere sahipken, nanometre ölçeğine sahip malzemelerin özellikleri, atomların ve yığın malzemelerin özelliklerinden önemli ölçüde farklıdır. Esas olarak bu farklar onların sahip olduğu: (i) yüksek yüzey/hacim atom oranı, (ii) yüksek yüzey enerjisi, (iii) uzaysal sınırlama ve (iv) yığın malzemelerde bulunmayan azaltılmış kusurlardır. Küçük ebatları nedeniyle, nanokristaller son derece geniş yüzey alanı/hacim oranına sahiptir, bu da onların yüzey veya ara yüzey atomlarını önemli yapmaktadır ve daha fazla "yüzeye" bağımlı malzeme özellikleri sağlamaktadır. Özellikle nanokristalin ebadı uzunlukla karşılaştırılabilir olduğunda, tüm malzeme nanokristalin yüzey

özelliklerinden etkilenecektir. Bu durum yığın (bulk) malzemelerin özelliklerini geliştirebilir veya değiştirebilir. Nanokristallerin nanometre ölçeğindeki ebatları da malzemeler üzerinde uzaysal sınırlama etkisine sahiptir ve bu sınırlama kuantum etkilerini beraberinde getirir. Nanokristaller, termal tavlama üzerine safsızlıkların ve içsel malzeme kusurlarının yüzeye yakın bir yere taşınacağı için kendi kendini saflaştırma sürecini destekler. Bu artan malzeme mükemmelliği, nanokristallerin özelliklerini doğal olarak etkilemektedir. Nanokristaller şekillerine veya boyutsal sınırlamalarına bağlı olarak sınıflandırılabilir.

2.1 Nanokristallerin Sınıflandırılması

Nanokristaller, üç boyutlu uzayda en az bir boyutunun uzunluğu 100 nm veya daha küçük olan malzemelerdir. Nanokristal tek boyutta (örneğin nanofilm), iki boyutta (örneğin nanotel) veya üç boyutta (örneğin nanoparçacık) nano-ölçekli (1-100nm) olabilir. Ayrıca nanokristaller küresel, boru şeklinde ve düzensiz şekillerle tek, kaynaşmış veya kümelenmiş formlarda bulunabilirler. Yaygın nanokristal formları arasında nanoparçacık, nanotel ve nanofilm nano-yapıları bulunur. Siegel'e göre, nanokristaller Şekil 2.1'de gösterildiği gibi sıfır boyutlu (0-D), bir boyutlu (1-D), iki boyutlu (2-D), üç boyutlu (3-D) nano-yapılar olarak sınıflandırılmaktadır (Suresh, 2021).



Şekil 2.1. Nanomalzemelerin sınıflandırılması: (a) 0-D nanoparçacık (b) 1-D nanotel (c) 2-D nanofilm (d) 3-D nanomalzemeler (Suresh, 2021).

Sıfır Boyutlu Nanokristaller (0-D)

0-D nanokristaller tüm boyutlarının (yani, kartezyen koordinatlarda x,y ve z eksenlerinde uzunluklarının) nano-ölçekte ölçüldüğü malzemelerdir. Hiçbir boyutu 100 nm' den büyük değildir. 0-D nanomalzemelerin en yaygın temsili, nanoparçacıklar ve kuantum noktaları veya nanokümelerdir. Kendi kendine birleşen nanotopaklar ve kimyasal olarak sentezlenmiş nanoparçacıklar amorf veya kristal olabilir, tek kristal veya polikristal olabilir, tek veya çoklu kimyasal elementlerden oluşabilir, çeşitli şekiller ve formlar sergileyebilir, tek başına veya bir ortam içinde mevcut olabilir, metalik, seramik veya polimerik olabilir (Alagarsi, 2011).

Bir Boyutlu Nanokristaller (1-D)

1-D nanokristaller bir boyutu dışında diğer iki boyutu nano-ölçekte olan malzemelerdir. Bu durum onların iğne benzeri şekilli nanomalzemeler olarak isimlendirilmesine neden olur. 1-D malzemeler arasında nanotüpler, nanoçubuklar ve nanoteller bulunur. 1-D nanomalzemeler amorf veya kristal, tek kristal veya polikristal, kimyasal olarak saf veya saf olmayan, bağımsız olabilir malzemeler veya başka bir ortama gömülmüş, metalik, seramik veya polimerik olabilir (Alagarsi, 2011).

İki Boyutlu Nanokristaller (2-D)

2-D nanokristaller boyutlarından sadece birisi nano ölçekte olan malzemelerdir. 2-D nanomalzemeler plaka benzeri şekiller sergilemektedir. Bunlar arasında nanofilmler, nanokatmanlar ve nanokaplamalar bulunur. 2-D nanomalzemeler, kullanılan çeşitli kimyasal bileşimlerden oluşan amorf veya kristal olabilir. Tek bir tabaka veya çok tabakalı yapılar olarak, bir substrat üzerinde biriktirilmiş, bir ortamın içerisine entegre edilmiş, metalik, seramik veya polimerik olabilir (Alagarsi, 2011).

Üç Boyutlu Nanokristaller (3-D)

Yığın (bulk) nanomalzemeler, herhangi bir boyutta nano ölçekte sınırlı olmayan malzemelerdir. Dolayısıyla bu malzemeler, 100 nm' nin üzerinde rastgele üç boyuta sahip olmakla karakterize edilir. Bu tip malzemeler bir nanokristal yapıya sahiptir veya nano-ölçekteki özelliklerin varlığını içermektedir. Nanokristal yapı açısından, yığın nanomalzemeler, en tipik olarak farklı yönlerde olmak üzere çok sayıda nano boyutlu kristal düzenlemesinden oluşabilir. Nano ölçekteki özelliklerin mevcudiyeti ile ilgili

olarak, 3-D nanokristaller, nanopartiküllerin dispersiyonlarını, nanotel demetlerini ve nanotüplerin yanı sıra çoklu nanotabakaları içerebilir (Alagarsi, 2011).

2.2.1 Metalik Nanoparçacıklar

Metalik nanoparçacık, 1-100 nm ebat aralığına sahip nano boyutlu metallerdir. Metalik nanoparçacıklar göstermiş oldukları eşsiz birçok özelliklerinden dolayı nanoteknolojide birçok yeni yolun kilidini açmıştır. Metalik nanoparçacıklar, uygun fonksiyonel gruplara sahip olma özelliğine sahiptir. Ligandlara, antikorlara, ilaçlara bağlanmalarına izin verecek şekilde sentezlenebilir ve modifiye edilebilir (Harish, Nagasamy, Himangshu & Anuttam, 2018). Metalik nanoparçacıklar, yüzey Plazmon rezonansı ve optik özellikler gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Altın solüsyonu altın sarısı bir renge sahiptir, örneğin, 20 nm çapa sahip altın nanoparçacıklardan oluşan bir solüsyon kırmızı yakut rengine sahipken, 200 nm çapa sahip nanoparçacıklar ise mavimsi bir renge sahiptir. Nanoparçacıklarda, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, difüzyonu daha hızlı hale getirir ve daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Metalik nanoparçacıklar genellikle parçacıkların termodinamiğinin anlaşılmasında en önemli niceliklerden biri olan büyük yüzey enerjilerine sahiptir. Yüzey alanının/hacim oranındaki artış, atomların parçacığın iç kısmından ziyade yüzeydeki hâkimiyet davranışında bir artışa yol açar ve bu artış da toplam yüzey enerjisinde bir artışa neden olmaktadır (Sau, Rogach, Jäckel, Klar, & Feldmann, 2010). MD benzetişimi, ab initio hesaplamalar ve klasik termodinamik hesaplamalar gibi çeşitli yaklaşımlar kullanılarak metallik nanoparçacıkların yüzey enerjisi belirlenebilir (Sperling, Rivera Gil, Zhang, Zanella, & Parak, 2008). Ayrıca, yüksek yüzey alanı metallik nanoparçacıkları ilaç dağıtım sistemlerinde ideal adaylar haline getiren yüksek yüzey enerjili daha fazla olası reaktif bölge sağlamaktadır (Jain, Huang, El-Sayed, & El-Sayed, 2008; Lee & El-Sayed, 2006).

Çeşitli endüstriyel uygulamalarda, metalik nanoparçacıklar, yığın metallerden farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir. Örneğin, metalik nanoparçacıklar, mekanik dayanım, yüksek yüzey alanı, düşük erime noktası, optik ve manyetik gibi fiziksel özelliklere sahiptir. Kimyasal özellik bakımından, metalik nanoparçacıklarda kullanılan katalizörler seçici ve oldukça aktif olup, birçok kimyasal reaksiyon için uzun ömürlüdür. Ayrıca, gümüş ve altın gibi metallik nanoparçacıklar,

anti-kanser ve anti-mikrobiyal maddeler olarak kataliz, fotoğrafçılık, tıp alanı gibi bilim ve teknolojinin çeşitli dallarındaki araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Harish, Nagasamy, Himangshu & Anuttam, 2018).

2.2.2 Metalik Nanoteller

Kullanışlı 1-D nanokristal olarak, metalik nanoteller, iyi termal ve elektrik iletkenliği, yüksek en boy oranı, iyi mekanik esneklik, mükemmel optik şeffaflık vb. gibi benzersiz özelliklere sahiptir (Zhang, Li, & Li, 2015). Son yirmi yılda, metalik nanotellerin özelliklerinin incelenmesi, nanoteknolojinin gelişimi için temel taşlardan biri olmuştur. Bunun nedeni, elektriksel ve mekanik özelliklerinin temel bilgilerle ilgili olmasının yanı sıra teknolojik uygulamaların gelecekteki gelişimidir (Untiedt, Rubio, Vieira, & Agrait, 1997). Metalik nanotel teknolojilerindeki hızlı ilerleme, onları gelecek nesil mühendislik malzemeleri için gelecek vaat eden adaylar haline getirmiş durumdadır. Bu arada, geliştirilen karakterizasyon teknikleri sayesinde düşük maliyetle tekdüze ebatta metalik nanoteller elde etmek için birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir (Abbasi vd., 2015). Metalik nanotellerin morfolojisini karakterize etmek için Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) en çok kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. TEM ve SEM, metalik nanotellerin şekli ve ebadı hakkında yararlı bilgiler sağlamaktadır. Yüksek çözünürlüklü TEM, metalik nanotellerin kristal yapısını elde etmek için örgü aralığı hakkında bilgi vermektedir. Yaygın olarak kullanılan diğer yöntemler arasında Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve XRD bulunmaktadır. AFM metalik nanotel ağlarının yüzey topografyası ve pürüzlülüğü hakkında bilgi sağlarken, XRD ise metalik nanotellerin kristal özelliklerini analiz edebilmektedir.

Birçok deneysel çalışma, mekanik, yapısal ve elektron taşıma özelliklerini anlamak için metalik nanotellerin oluşturulmasını, sıcaklık veya basınç altında stabilizasyonunu ve deformasyonunu ele almıştır. Bu deneysel çalışmalar, metalik nanoteller yoluyla elektron taşınmasının balistik rejimde olduğunu göstermiştir (Muller, Krans, Todorov, & Reed, 1996). Metalik nanotellerin diğer ilginç özellikleri, yapısal özellikleri ile ilgilidir. Ayrıca, ultra-ince nanotellerin yığın (bulk) benzeri kristal yapılarını terk ettikleri ve yüzey enerjilerini en aza indirmek için helisel veya düzensiz yapıları benimsemeyi tercih ettikleri gözlemlenmiştir (Gülseren, Ercolessi, & Tosatti,

1998). Bununla birlikte, güçlü hesaplama kaynaklarının ortaya çıkması ve atomik etkileşimlerin gerçekçi tanımlarının elde edilmesiyle, metalik nanotellerin birçok özelliğini bilgisayar benzetişimi kullanarak yeniden üretmek mümkün olmuştur. Önemli bir örnek olarak metalik nanotellerin kırılma sürecine ilişkin özellikleri bu yöntem ile ayrıntılı bir şekilde analiz etmek mümkün olmuştur. Benzetişim çalışmalarının önemli bir kısmı, bu oluşum-uzama-kırılmanın nasıl gerçekleştiğinin aydınlatılmasına olanak sağlayan klasik MD benzetişimi kullanılarak yapılmaktadır. Ayrıca, MD benzetişimi, kırma işleminin son aşamalarında ortaya çıkan farklı yapıların doğru bir şekilde belirlenmesini sağlamaktadır. Bu tür yapılar hakkında fikir edinmek, nanotel yoluyla elektron taşınmasını kontrol etmek ve deneysel verilerle karşılaştırmaya izin verdiği için MD benzetişimleri çok önemli bir konudur. Sonuç olarak, nano ölçekte elektro-mekanik sistemlerin tasarım ve geliştirilmesi için metalik nanotellerin geometrik ebadı ve atomik yapısı önemli bir rol oynadığından bu nanotellerin yapısal özelliklerinin sıcaklık ve zorlama altında nasıl davrandığı bilgisi hayati önem taşımaktadır.

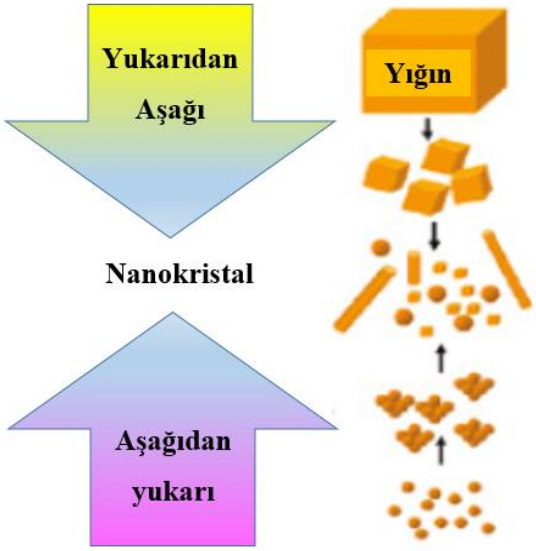
2.2.3 Metalik Nanofilmler

Metalik nanofilm, geniş uygulama alanına sahip ve zengin yeni fizik sağlayan tipik bir nanokristaldir. Metalik nanofilmlerin önemli bir uygulama alanı nano ölçekli entegre devrelerdedir. Bu devrelerde devam eden ebat küçültme ve entegrasyon artışıyla, telleri birbirine bağlamak için yaygın olarak kullanılan metalik nanofilmler giderek daha önemli bir rol oynamaktadır (Ma & Zhang, 2013). Diğer başka bir uygulama alanı ise gürültü olmaması ve hareketli parça içermemesi gibi mükemmel avantajlarından dolayı geniş uygulama alanına sahip olan termoelektrik dönüşüm teknolojisidir (Ma & Zhang, 2013). Nanofilm ve süper örgü, gelecek vaat eden yüksek performanslı termoelektrik malzemeler olarak önerilmektedir (Vashaee & Shakouri, 2004). Bu nedenlerden dolayı, metalik nanofilmlerin termal, elektriksel ve termoelektrik özellikleri son zamanlarda pek çok araştırmacının ilgi alanı haline gelmiş durumdadır (Ma & Zhang, 2013). Yapılan çalışmalar, nanofilmlerde elektronların yüzeyler ve tane sınırları tarafından saçılacağını, termal, elektriksel ve termoelektrik özelliklerin yığın (bulk) halinden farklı olabileceğini göstermektedir (Fuchs, 1938; Ma & Zhang, 2013; Mayadas & Shatzkes, 1970). Ayrıca, metalik nanofilmlerin termal ve elektriksel taşıma özelliklerinin, uygulanan yüzey ve tane sınırı saçılmaları tarafından bozulduğu tespit edilmiştir (Mayadas & Shatzkes, 1970).

Metalik nanofilmlerin termal taşıma özelliklerinde meydana gelen bozulmalar tüm sistemin güvenilirliğini derinden etkilemektedir. Bozulmuş elektrik taşıma özellikleri, özellikle çip gibi hassas devre elemanlarında ciddi ara bağlantı gecikmesine neden olmaktadır. Küresel sinyaller çip boyunca uzun mesafeler kat ettiğinden, ara bağlantı gecikmesi mantık gecikmesine hakim olma eğilimindedir (Ma & Zhang, 2013). Bu hassas devre sistemlerinin kabiliyetini ve güvenilirliğini sağlamak için, metalik nanofilmlerin termal ve elektriksel özelliklerinin derinlemesine bir analizini yapmak çok önemlidir.

2.3 Nanokristallerin Üretim Yöntemleri

Nanokristaller nano ölçekte tanımlanan çok küçük yapılardır. Bu ifade gerçekten de nanokristalleri sentezlemek için hem "aşağıdan yukarıya" hem de "yukarıdan aşağıya" yaklaşımları düşünmeye sevk eder. Bu yaklaşımlar, ya atomları bir araya getirme ya da yığın (bulk) katıları yalnızca birkaç atomdan oluşana kadar daha ufak parçalara ayırma (kırmak veya parçalamak) işlemlerinden oluşmaktadır. Şekil 2.2'de nanokristallerin hazırlama yöntemlerinin şematik diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Nanokristallerin hazırlama yöntemlerinin şematik gösterimi (Alagarsi, 2011).

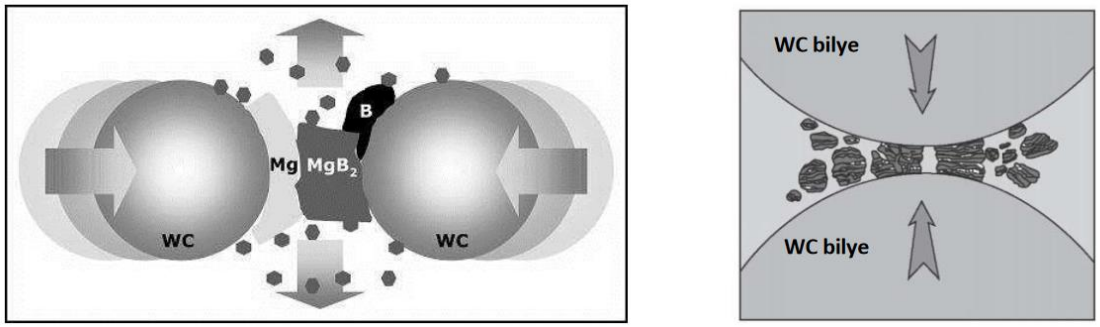
Nano-yapılar oluşturmanın birçok farklı yolu vardır: elbette, makro moleküller veya nanoparçacıklar veya buckyball'lar veya nanotüpler vb. belirli malzemeler için yapay olarak sentezlenebilir. Kendi kendine organizasyon ve kendi kendini bir araya getirme yöntemleri gibi dengeye veya dengeye yakın termodinamiğe dayalı yöntemlerle de

düzenlenebilirler. Bu yöntemler kullanılarak, sentezlenen malzemeler kullanışlı şekiller halinde düzenlenebilir ve böylece malzeme belirli bir uygulamada kullanılabilir.

Nanokristallerin sentezine yönelik iki genel yaklaşım söz konusudur. Bunlardan birincisi yukarıdan aşağıya yöntemidir. Bu yöntem ile malzemeleri minyatürleştirebiliriz. İkincisi, aşağıdan yukarıya yöntemidir. Bu yöntem ile atom ve moleküller bir araya getirilerek moleküler yapılar veya nano-yapılar oluşturulabilir. Yukarıdan aşağıya yaklaşım yöntemi, 1959' da Richard Feynman tarafından ifade edilen "altta çok yer var" sözünden esinlenilerek geliştirilmiştir. Bu yöntem uzun menzilli düzene sahip yapılar elde etmek ve makroskobik dünya ile bağlantılar kurmak için idealdir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımın öncülüğünü Jean-Marie Lehn yapmıştır ve "tepede bolca yer olduğunu" sözünü söylemiştir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı nano-ölçekte bir yapıyı kurmanın ve kısa menzilli düzeni oluşturmanın en uygun olanıdır.

Yukarıdan-Aşağıya Yaklaşımı

Yukarıdan-aşağıya yaklaşımında, nano-yapıların işlenmesinde harici olarak kontrol edilebilen daha büyük (makroskobik) başlangıç yapıları kullanılmaktadır. Bu yaklaşım için verilecek tipik örnekler, litografi (baskı) ve mekanik aşındırma bilyeli frezeleme uygulamalarıdır. En çok kullanılan litografi yöntemi fotolitografidir. Bu yöntem bilgisayar çipleri üretmek ve 100 nm' den küçük nano-yapılar üretmek için kullanılmaktadır. Tipik olarak, oksitlenmiş bir silikon gofret, 1μm kalınlığında bir foto-direnç tabakası ile kaplanır. Foto-direnç, ultraviyole ışığa maruz kaldıktan sonra, polimer zincirlerini parçalayarak polimeri parçalayan bir fotokimyasal reaksiyona girer. Daha sonra, gofret geliştirici bir solüsyonda durulandığında, açıkta kalan alanlar uzaklaştırılır ve böylece nano ebatlı malzeme elde edilir. Diğer litografi yöntemleri ise elektron ışını litografisi ve X – ışını litografisidir.



Şekil 2.3. Mekanik aşındırma yöntemi ile nano-yapıların üretilmesi (Ates & Bahçeci, 2015).

Şekil 2.3'de gösterilen bir bilyeli öğütme işleminde, bilyeli değirmene (yüksek hızlarda dönen çelik bilyelere sahip bir silindir) yerleştirilen bir toz karışımı, bilyelerden yüksek enerjili çarpışmaya maruz kalır. Bilyeli öğütmenin ilk aşamasında, toz parçacıkları, bilyelerin çarpışmasından kaynaklanan sıkıştırma kuvvetleri tarafından düzleştirilir. Mikro-dövme, yüksek kinetik enerjiye sahip öğütme bilyeleri tarafından tekrar tekrar darbe alan tek tek parçacıkların veya parçacık kümesinin şekillerinde değişikliklere yol açar. Mekanik alaşımlama işleminin ara aşamasında, toz bileşenlerin yakın karışımı difüzyon mesafesini mikrometre aralığına düşürür. Kırma ve soğuk kaynak bu aşamada baskın olan öğütme işlemleridir. Mekanik alaşımlama işleminin son aşamasında, partikül boyutunda önemli ölçüde incelme ve küçülme elde edilerek nano-yapılar elde edilir. Yukarıdan-aşağıya yaklaşıma dayalı diğer yöntemler ise ısıl, gaz atomizasyonu, dönen soğuk yüzeyde katılaştırma, yüksek enerji ve doğal yöntemleridir (Ates & Bahçeci, 2015).

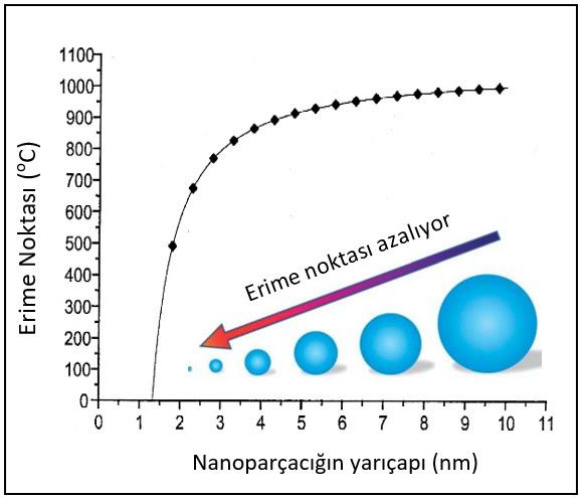
Aşağıdan-Yukarıya Yaklaşımı

Aşağıdan-yukarıya yaklaşımı, malzeme bileşenlerinin (atomik seviyeye kadar) minyatürleştirilmesini ve nano-yapıların oluşumuna yol açan daha fazla kendi kendine montaj sürecini içerir. Kendi kendine montaj sırasında, nano-ölçekte işleyen fiziksel kuvvetler, temel birimleri daha büyük kararlı yapılar halinde birleştirmek için kullanılır. Bu yaklaşıma tipik örnek olarak, sol-jel işleme yöntemi, kimyasal buhar biriktirme yöntemi, soy gaz yoğunlaştırma yöntemi ve sıvı faz yöntemi verilebilir. Nanokristallerin sentezi için sol-jel tekniği ıslak kimyasal bir tekniktir. Bu tür teknikler, ayrı parçacıklardan veya ağ polimerlerinden oluşan entegre bir ağ (veya jel) için öncü görevi gören kimyasal bir çözeltiden (sol, çözeltinin kısaltması) başlayarak malzemelerin imalatı için kullanılır. Asetatlar veya karbonatlar veya nitratlar formundaki öncüler alınır ve daha sonra de-iyonize suda çözülür. Bu başlangıç malzemesi, jel olarak bilinen bir koloidal süspansiyon üretmek için kullanılır. Bundan sonra bir jelleştirici madde, örneğin polivinil alkol eklenir ve bu bir jel üretecektir. Nikel veya titanyum levhalar ve cam gibi bir alt tabaka üzerine ince bir film kaplama yapılır. Son olarak film uygun sıcaklıkta tavlanır ve daha sonra karakterize edilir. Bir kimyasal buhar biriktirme işleminde, piroliz indirgeme, oksidasyon veya nitrasyon yoluyla bir reaksiyon odasında buhar oluşturulur ve daha sonra yüzeyde biriktirilir. Büyüme alanları, fotolitografi veya foto maskeleme gibi desen oluşturma işlemleriyle kontrol edilir. Soy gaz yoğunlaştırma işlemi, nanopartiküllerin

üretimi için en bilinen ve en basit tekniklerden birisidir. İnorganik bir malzeme, içine bir inert gazın (tipik olarak argon veya helyum) periyodik olarak kabul edildiği bir vakum odası içinde buharlaştırılır. Atomlar kaynadıktan sonra, inert gazla çarpışarak enerjilerini hızla kaybederler. Buhar hızla soğur ve sıvı nitrojenle soğutulan bir parmak üzerinde toplanan 2–100 nm aralığında ebatlara sahip nanopartiküller oluşturmak için aşırı doymuş hale gelir. 1-D nanokristallerin sıvı faz yöntemleriyle üretilmesi yöntemi, nanoparçacıkların üretimine benzer. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, 1-D nanotüpler ve nanoteller yapmak için uyarlanmıştır. Katalizör nanoparçacıkları çekirdeklenmeyi desteklemek için kullanılır. Silikon veya germanyum gibi diğer materyal nanotelleri, buhar-sıvı-katı yöntemleriyle büyütülür. Aşağıdan-yukarıya yaklaşıma dayalı diğer yöntemler ise moleküler ışın epitaksi ve yanma yöntemleridir (Ates & Bahçeci, 2015).

2.4 Nanokristallerin Termal Özellikleri

Nanokristaller, yığın (bulk) malzemelerle karşılaştırıldığında gelişmiş termal özelliklere sahiptirler. Nanokristallerin ısı iletimi, nano ölçekli cihazların termal yönetiminde önemli bir rol oynar ve aynı zamanda doğada temel bir fiziksel olgudur. Aynı zamanda, nanokristaller sahip oldukları eşsiz termal özelliklerinden dolayı enerji alanında oldukça kullanışlıdır. Nanokristaller güneş enerjisi ve diğer enerji koruma cihazlarında kullanılmaktadır. Nanoparçacıkların eklenmesi, malzemenin ısıl iletkenliğini artırmakla birlikte malzeme içindeki moleküler momentum oranını artırır. Böylece malzemenin ısı transfer hızında bir artış meydana gelir. Isı transfer hızındaki bu artış sistemin verimini arttırır. Nanokristallerin yüzey alanı/hacim oranı çok yüksek olduğundan, mevcut hacim için yığın malzemeye kıyasla ısı transferi için daha yüksek yüzey alanı sağlar. Bu özellik, sistemin ısı transfer oranını ve verimini daha da artırmaktadır. Bunun yanı sıra nanokristallerin erime noktası, yüksek yüzey/hacim oranlarından dolayı yığın halinle kıyaslandığında daha düşüktür. Aynı zamanda, nanokristalin ebadı, boyutu ve şekli termal özellikler üzerinde etkin faktörlerdir. Örneğin yığın (bulk) Au için erime sıcaklığı yaklaşık olarak 1064 ^{o}C (Buffat & Borel, 1976) iken Şekil 2.4'de gösterildiği gibi Au nanoparçacıklarının erime sıcaklığı parçacığın ebadı küçüldükçe azalmaktadır. Bu azalma parçacığın ebadı yaklaşık olarak 5 nm den daha düşük olduğunda dramatik bir şekilde belirgin hale gelmektedir.

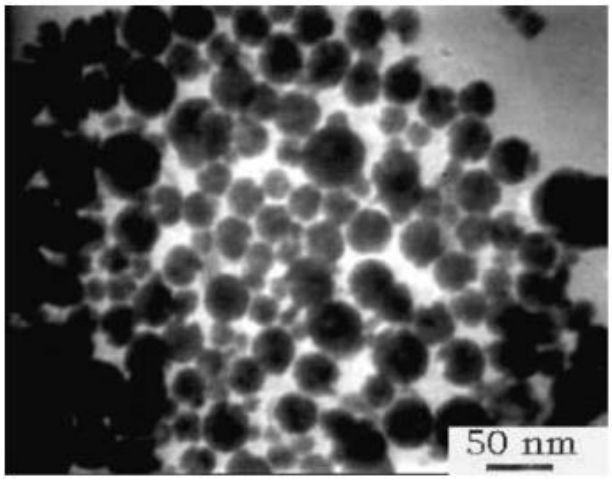


Şekil 2.4. Au nanoparçacığı için erime sıcaklığının parçacığın ebadına göre değişimi (Buffat & Borel, 1976; Yang, Wong, & Yuen, 2013).

2.5 Kurşun Nanokristallerinin Üretimi ve Özellikleri

Yığın (bulk) Pb materyali sahip olduğu özellikler bakımından pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Özellikle, pek çok farklı maddenin ya da malzemenin daha sağlıklı ve güvenli bir şekilde kullanılması için ön plana çıkmaktadır. Pb' nin en önemli özelliklerinden birisi kolayca işlenebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı Pb pek çok farklı alanda kolay bir şekilde değerlendirilir. Ayrıca, Pb kolayca şekil alabilen, korozyona karşı dayanıklı ve özgül ağırlığı olan bir malzeme olmasının yanı sıra değişik alaşımlar ile kullanabilme yeteneğinden dolayı da ayrıca malzeme üretiminde önemli bir yeri vardır. Yığın Pb nano-ölçekli yapılara indirgendiğinde sahip olduğu özelliklerinden farklı mekanik, elektronik, optik, manyetik ve termal vb. özellikler kazanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı Pb nanokristalleri optik cihazlar, sensörler, güneş pilleri ve mikro-elektronik cihazların üretimi ve geliştirilmesinde önemli bir yapı taşı olmuştur. Ayrıca, Pb nanokristalleri tribolojik (sürtünme, aşınma ve yağlama) özelliklerinden dolayı yağda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Bu tezde çalışılan Pb nanokristal yapılarından bazıları için literatürde mevcut olan üretim yöntemleri ve özellikleri hakkında kısaca aşağıda bilgi verilmektedir. Zhao vd. yüzey aktif madde destekli bir kimyasal çözelti dağılım yöntemini kullanarak başarılı bir şekilde Pb nanoparçacıklarını üretmişlerdir (Zhao, Zhang, & Dang, 2004).

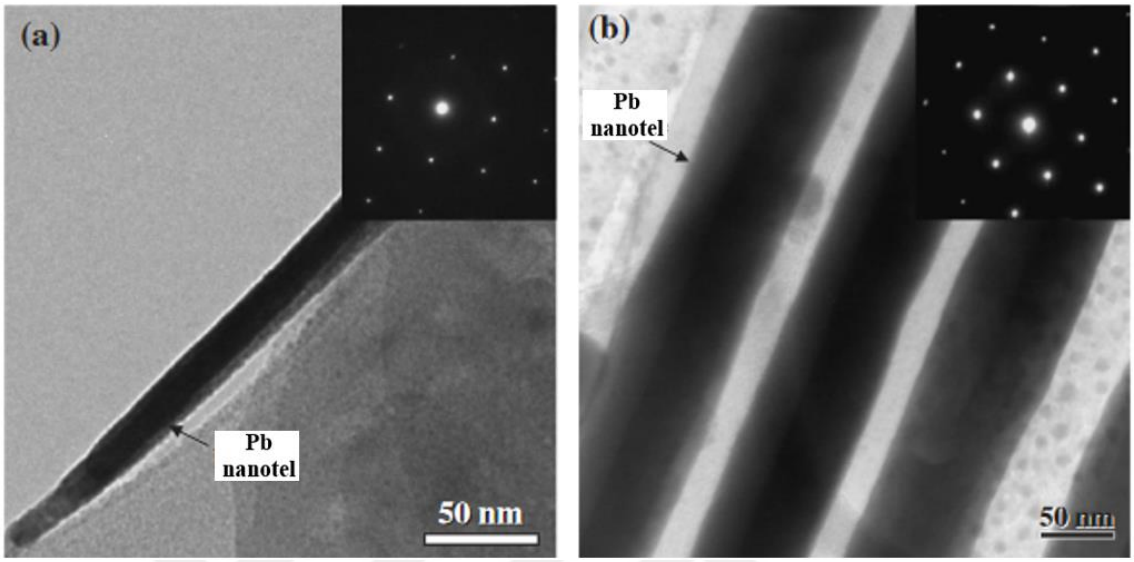


Şekil 2.5. Pb nanoparçacıklarının TEM görüntüsü (Zhao, Zhang, & Dang, 2004).

İlk olarak, yığın (bulk) Pb materyal karıştırma kuvveti ile stearik asit içeren çözücü içinde küçük damlacıklar halinde dağıtılır. Daha sonra, damlacıkların taze yüzeyleri yüksek aktiftir ve metal damlacıkların yüzeylerinde güçlü bir şekilde adsorbe olabilen ve kapalı stearat tabakası oluşturabilen stearik asit molekülleri ile kolayca reaksiyona girmektedir. Stearat tabakası sadece metal damlacıkların kümelenmesini baskılamakla kalmaz aynı zamanda stearik asidin iç metal atomları ile reaksiyonunu da engeller. Bu yöntem ile Zhao vd. elde ettikleri ortalama 40 nm parçacık çapına sahip Pb nanoparçacıklarının TEM görüntüsü Şekil 2.5'de gösterilmektedir (Zhao, Zhang, & Dang, 2004). Zhao vd. tarafından yapılan XRD ve termal analiz sonuçları, Pb nanoparçacıklarının yığın (bulk) materyal halindeki fcc kristal yapıya (naoparçacık için a=4.929 Å ve yığın için a_{bulk}=4.95 Å) sahip olduğunu ve mükemmel yağ çözünürlüğü ile yağda katkı maddesi olarak tribolojik (sürtünme, aşınma ve yağlama) özellikler taşıdığını göstermiştir (Zhao, Zhang, & Dang, 2004).

Pb nanoteller, ortalama çapı 80±20 nm ve uzunluğu birkaç milimetreye kadar olan uzatılmış nano-yapılardır. Pb nanotel uygulamaları arasında optik cihazlar, sensörler, güneş pilleri ve mikro-elektronik araçlar yer almaktadır. Chen vd. bir vakumda yığın (bulk) Pb metalinin eritilmesine ve basınçlı dökümüne dayanan bir teknikle ortalama çapları 20 nm, 80 nm, 200 nm ve 300 nm ve uzunlukları yaklaşık olarak 10 μm olan Pb nanotellerini başarılı bir şekilde üretmişlerdir (Chen, Lo, Chao & Liu, 2008). Bu yöntemde ilk olarak, bir Pb eriyiği, bir alümina membran içindeki tel için alttan üste ısı akışının ters yönü boyunca katılaştırılır. Nanoteller, yüksek bir sıcaklık gradyanına ve yönlü katılaşmanın yanı sıra düşük bir büyüme hızına sahiptir (Chen, Lo, Chao & Liu,

2008). Chen ve vd. elde ettikleri ortalama 20 nm ve 80 nm tel çapına sahip Pb nanotellerinin TEM görüntüsü Şekil 2.6'da sergilenmektedir (Chen, Lo, Chao & Liu, 2008).

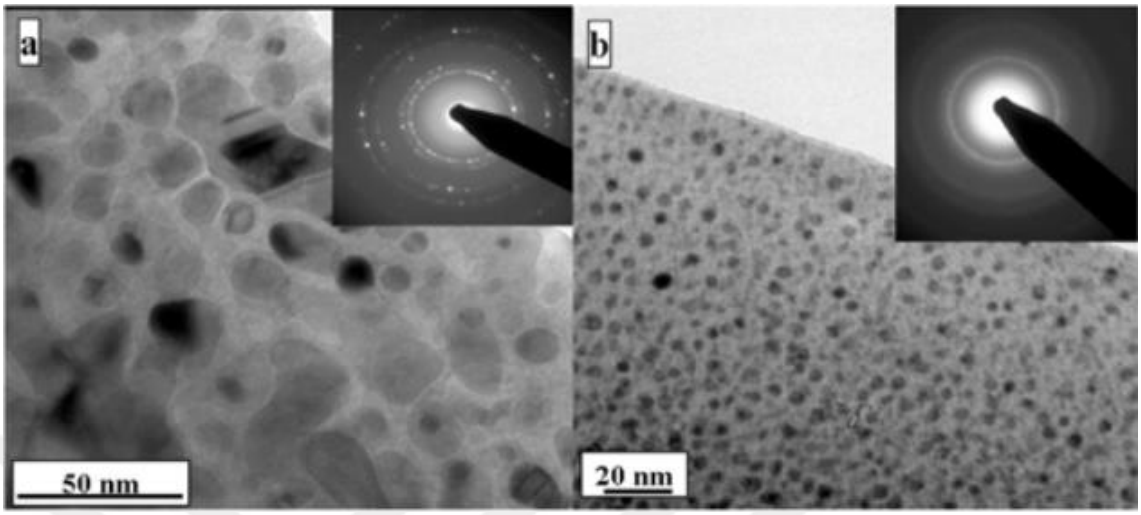


Şekil 2.6. (a) 20 nm ve (b) 80 nm çaplı Pb nanotellerinin TEM görüntüsü (Chen, Lo, Chao & Liu, 2008).

Teorik hesaplamalara göre, basınçlı döküm ile hazırlanan nanoteller çapları ne olursa olsun tek kristal yapılardır. Chen vd. tarafından yapılan TEM, XRD ve termal analiz sonuçları, 20 nm ve 80 nm çapa sahip Pb nanotellerin tekdüze fcc kristal yapı sergilerken, 200 nm ve 300 nm çaplı tellerin ise çok-kristalli yapılar sergilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, Pb nanotellerinin erime sıcaklıkları yığın (bulk) halindekinden daha düşük olduğu ve telin çapı azaldıkça erime sıcaklığının azaldığı rapor edilmiştir (Chen, Lo, Chao & Liu, 2008).

Teknolojik cihazların atomik bileşenleriyle karşılaştırılabilir ebatlara hızlı yaklaşımı, nano-ölçekli yapıların bu son derece önemli alanda nasıl davrandığına dair temel bir anlayış sağlamaktadır. Örneğin, atomik olarak tekdüze metalik nanofilmler ve kendi kendine organize olan adalar gibi nano-yapıların stabilizasyonunda elektronik katkıların önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir (Czoschke, Hong, Basile, & Chiang, 2004). Bose vd. yaklaşık olarak %99.9 saflıktaki yığın (bulk) Pb üzerine yüksek basınçlı magnetron püskürtme ile cam tabaka üzerine biriktirme yöntemini kullanarak film kalınlıkları yaklaşık olarak 5 nm ile 60 nm aralığında olan Pb nanofilmlerini elde etmişlerdir (Bose vd., 2009). Bose vd. tarafından elde edilen ortalama 60 nm ve 14 nm

film kalınlığına sahip Pb nanofilmlerinin TEM görüntüsü Şekil 2.7'de gösterilmektedir (Bose vd., 2009).



Şekil 2.7. (a) 60 nm ve (b) 14 nm kalınlığına sahip Pb nanofilmlerin TEM görüntüsü (Bose vd., 2009).

BÖLÜM 3

KLASİK MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİŞİMİ

Büyük ölçekli sistemlerde yüksek atom veya molekül sayılarından dolayı hesaplanmak istenilen özellikleri analitik olarak hesaplamak oldukça güç olmakla birlikte çoğu zamanda imkânsız olmaktadır. Böyle durumlarda yaklaşık çözümler içeren hesaplama yöntemlerini kullanmak büyük avantaj sağlar. Böyle bir hesaplama yöntemi olan MD atom veya moleküllerin hareketini incelemek için geliştirilen bilgisayar temelli benzetişim yöntemidir. Klasik MD benzetişimi, rastgele dağıtık çizgisel momentuma sahip parçacıkların hareketinin parçacık üzerine etkiyen kuvvetin, zaman dilimi boyunca hesaplanarak belirlenmesi temeline dayalıdır. Bilinen fiziksel yaklaşımlar ve istatistik mekanik kullanarak da sistemdeki atomların her birinin hareketinin bir görüntüsü zamana bağlı şekilde elde edilebilir. Başka bir ifadeyle, klasik MD, etkileşen bir dizi atomun Newton'un hareket denklemlerinin integrasyonu zaman evrimi ile dengeleme ve dinamik özelliklerini hesaplayan bir bilgisayar benzetişim tekniği olarak tanımlanabilir (Frenkel & Smit, 2002).

MD benzetişim hesaplama yöntemi ilk olarak 1959' da Alder ve Wainwright (Alder & Wainwright, 1959) tarafından tasarlanmış ve kullanılmıştır. Diğer yaklaşık çözümler içeren yöntemlerin aksine MD benzetişimi, süper bir bilgisayara ihtiyaç duymadan güçlü kişisel bilgisayar işlemcilerinin maliyetinin azalmasıyla son zamanlarda artan bir popülariteye sahiptir. Tipik bir MD benzetişimi yaklaşık birkaç yüz parçacıktan milyonlarca parçacığa kadar geniş bir skalada çalışma olanağı sağlamaktadır. Bu teknikte benzetişim süreleri birkaç yüz piko-saniye ile birkaç nano-saniye (10^{-12}–10^{-9} s) mertebesindedir. MD benzetişim süreci üç basamakta özetlenebilir. Bu basamaklar ön-hazırlık, hesaplama ve çıktı (ürün) alma olarak adlandırılabilir. İlk olarak basınç, sıcaklık vb. başlangıç koşulları belirlenir. Sayısal integrasyonlarda, sistemdeki her bir atomun konumu ve hızı klasik hareket denklemleri kullanılarak belirlenir. Ardından, çeşitli termodinamik koşullar altında uygun atomlar-arası potansiyeller kullanılarak enerji ve

kuvvet hesaplamaları gerçekleştirilir (Ercolessi, 1997). Son olarak, hesaplanmak istenilen fiziksel büyüklüklerin ortalama değerleri hesaplanır.

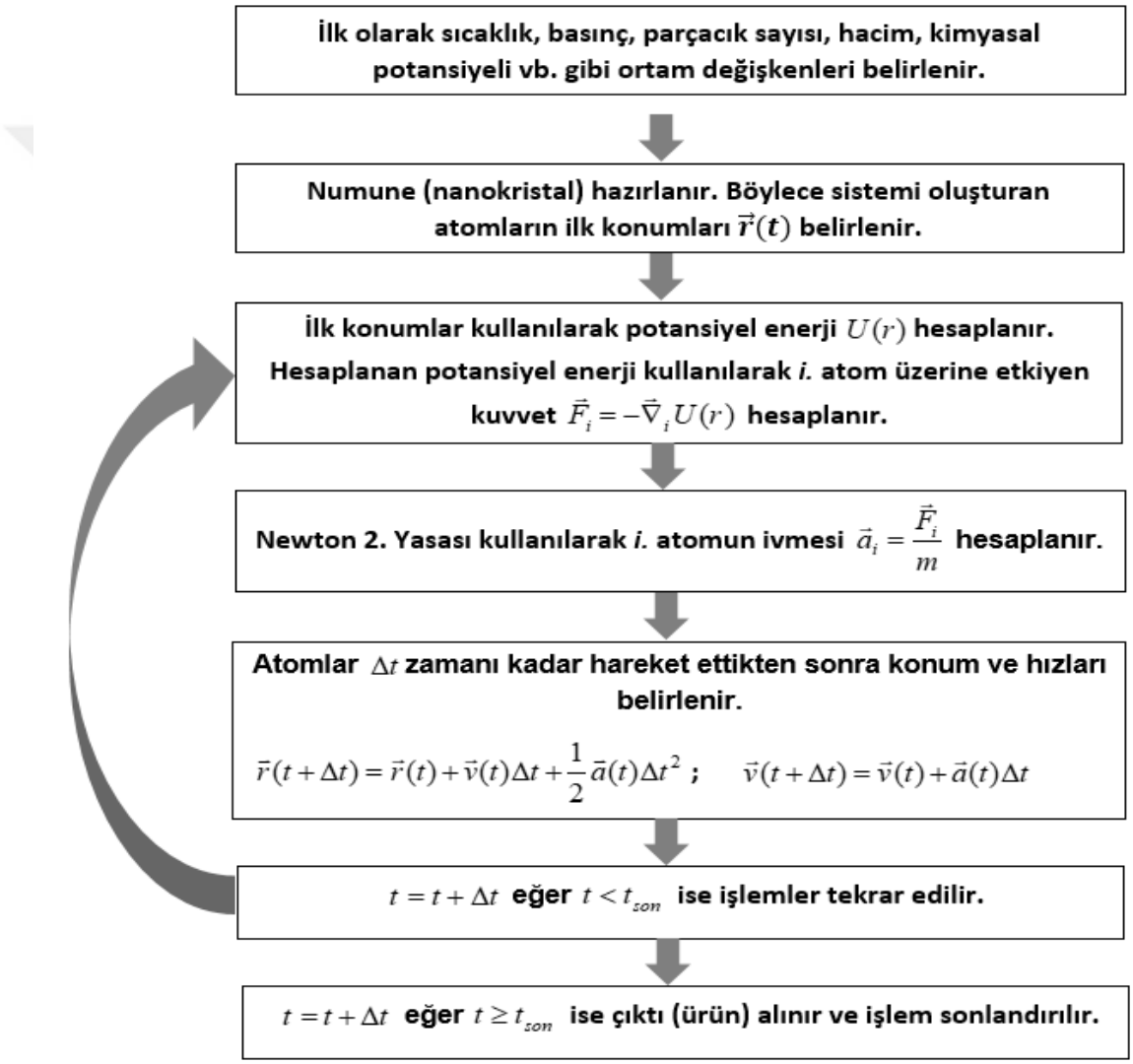
MD benzetişiminin temel iki bileşeni vardır. İlki, her bir atomun üzerine etkiyen kuvvet vektörünü hesaplamada kullanılacak olan potansiyel enerji fonksiyonudur. İkincisi, atomun hareketini hesaplamak için bu kuvvetlerin zaman integrasyonudur. Parçacıklar (atomlar), Newton'un ikinci hareket yasasında açıklandığı gibi, onlara etki eden kuvvet altında hareket eder. Atomlar-arası potansiyel ile etkileşen atom sistemi için Newton hareket denklemleri,

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = -\vec{\nabla}_i U(r) \tag{3.1}$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada m_i, $\vec{r}_i$ ve $\vec{F}_i$ sırasıyla kütle, konum vektörü ve *i*. atoma etkiyen kuvvet vektörüdür. $U(r)$ ise sistemin potansiyel enerjisidir. Hareket denkleminin bu klasik formu, atomun kütlesinin çok küçük olmadığı ve sistemin sıcaklığının kuantum enerji seviyelerinin aralığıyla karşılaştırılabilecek kadar yüksek olduğu durumlarda Schrödinger denklemine iyi bir yaklaşım olarak alınabilir. Bir MD çalışmasının doğruluğu benzetişimler de atomlar-arası etkileşmeleri tanımlamak için kullanılan çiftler potansiyel enerji fonksiyonlarıyla direkt bir korelasyon içindedir. Bu nedenle ele alınan sistemde atomlar-arası etkileşmeleri tanımlamada kullanılan çiftler etkileşme potansiyel enerji fonksiyonlarının seçimi oldukça önemlidir. Yapılan modellemeler sonucunda elde edilen atomlar-arası etkileşme potansiyellerinin doğruluğu kristal formdaki atom sistemi için bağlanma enerjisi, örgü sabiti, hacim modülü, elastik sabitler, erime sıcaklığı, erime entalpisi ve yapısal dağılım fonksiyonları gibi temel fiziksel özellikler hesaplanarak literatürde mevcut olan deneysel değerler ile karşılaştırılarak test edilir.

MD benzetişiminin işlem algoritmasının basamaklarını özetleyen akış diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Akış diyagramından görüleceği üzere, MD benzetişimin ön-hazırlık sürecinde; ilk olarak, numune hazırlanır ve ortam değişkenleri sıcaklık, basınç, parçacık sayısı, hacim, kimyasal potansiyel vb. belirlenir. Numuneyi oluşturan atomların pozisyonları benzetişimin başlangıç anında atomların ilk konumları olarak alınır. Sistemdeki tüm atomların başlangıç anındaki ilk hızları Maxwell hız dağılımı kullanılarak atanır. Periyodik sınır koşulları ve atomlar-arası potansiyeller tanımlanır. Hesaplama adımında, çeşitli termodinamik koşullar altında uygun atomlar-arası potansiyeller kullanılarak enerji ve kuvvet hesaplamaları gerçekleştirilir. Hesaplanan

kuvvet doğrultusunda Δt gibi küçük bir zaman aralığı boyunca hareket eden parçacığın ilk atomik konum ve hızından yeni konum ve hızı hesaplanır. Yeni konum ve hızların hesaplama maliyetini düşürecek şekilde belirlenmesi için geliştirilmiş integrasyon algoritmaları kullanılır (en popülerleri Leap-frog-Verlet, Hız-Verlet, önerme-düzeltme). Bu yeni konumda kuvvetler tekrar hesaplanır ve bir sonraki konum-hız seti elde edilir. Bu işlem istenen sayıda zaman adımı için tekrarlanarak, çıktı (ürün) basamağında, istenen fiziksel büyüklüklerin ortalamaları elde edilir ve benzetişim sonlandırılır.



Şekil 3.1. Moleküler dinamik benzetişim algoritmasının akış diyagramı.

Bu tezde, MD benzetişimleri literatürde güvenirliği yüksek olan DLPOLY (Smith & Forester, 1996) benzetişim paket programıyla gerçekleştirildi. Sistem denge konumundan hareketle farklı sıcaklık değerleri için simüle edildi. Hesaplamalar

sonucunda oluşan ham veriyi işlemek için Ovito (Stukowski, 2010) görselleştirme analiz programının yanı sıra Fortran veya C+ gibi kod yazım programları kullanıldı.

3.1 Atomlar-arası Etkileşme Potansiyelleri

Metalik sistemlerde atomlar-arası etkileşmeleri tanımlamada oldukça başarılı olan çok-cisimli gömülü atom model tipi potansiyeller geleneksel çiftler potansiyeli yaklaşımına ilk alternatif olarak metalik kümelerdeki bağlanmayı modelleyebilmek üzere geliştirilmiştir. Bu potansiyellerin temelleri, atom topluluğunun enerjisini yine bu topluluğun elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ifade etmek anlayışına sahip Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ne dayanır. Benzer olarak, atomların bulunduğu ortama bir atom daha gömülmesi ile bağlantılı enerji değişimi, yeni atom gömülmeden önceki ortamın elektron yoğunluğunun fonksiyonelidir. Çok-cisimli gömülü atom modelinde gömme fonksiyoneli için uygun bir ifade yazılabilirse, metaldeki atomun enerjisi için yaklaşık bir ifade elde edilebilir (Daw & Baskes, 1984; Dömekeli, 2011).

Çok-cisimli gömülü atom modeline dayalı Sutton – Chen (SC) potansiyelleri metalik fcc kristal yapılarda atomlar-arası etkileşmeleri tanımlamada oldukça başarılıdır. Bu çalışmada fcc örgü yapısına sahip metalik Pb nanokristallerinde atomlar-arası etkileşmeler SC potansiyelleri kullanılarak tanımlandı (Sutton & Chen, 1990). Bu potansiyel itici ve çekici terim olmak üzere iki terimden oluşur. İlk terim, atomlar-arası geri tepkimeyi açıklayan çiftler potansiyelinin itici terimdir, ikincisi ise yerel yoğunluğun karekökü ile orantılı çekici terimdir. SC için toplam potansiyel enerji şu formda verilir (Çağin vd., 1999; Rafii-Tabar & Sulton, 1991; Sutton & Chen, 1990):

$$U_{tot} = \sum_i U_i = \sum_i \left[\sum_{j(i \neq j)} \varepsilon_{ij} \frac{1}{2} V(r_{ij}) - C_i \varepsilon_{ij} (\rho_i)^{1/2} \right] \tag{3.2}$$

burada $V(r_{ij})$ çiftler potansiyeli olup,

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}} \tag{3.3}$$

ifadesiyle tanımlanır. ρ_i yerel yoğunluk fonksiyonu ise;

$$\rho_i = \sum_{j(i \neq j)} \phi(r_{ij}) \tag{3.4}$$

$$\phi(r_{ij}) = \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{m_{ij}} \tag{3.5}$$

denklemleriyle hesaplanır. Burada r_{ij} i ve j atomları arasındaki mesafe, a_{ij} örgü parametresi, C_i çekici terimin itici terime ölçeklenmesi ile elde edilen boyutsuz bir parametre, ε_{ij} enerji boyutunda bir parametre ve n ile m ise (n > m) elastik kararlılık sağlayan tamsayı parametreleridir. Pb metali için Sutton ve Chen tarafından elde edilen SC potansiyel parametreleri Çizelge 3.1'de listelenmektedir (Sutton & Chen, 1990).

Çizelge 3.1. Pb metali için SC potansiyel parametreleri (Sutton & Chen, 1990).

Metal	ε (eV)	C	a (Å)	n	m
Pb	5.5772 x10^{-3}	45.882	4.95	10	7

3.2 Hareket Denklemlerinin İntegrasyonu

Bir MD programının en önemli parçası, etkileşen parçacıkların hareket denklemlerinin integrasyonunu almada ve yörüngeleri takip etmek için kullanılan zaman integrasyonu algoritmasıdır. Bu algoritma, zamanın bir dizi kare veya dikdörtgen oluşturmak için birbirini kesen bir çizgi ağı üzerinde ayrıklaştırıldığı, Δt zaman adımı bu çizgi ağı üzerindeki ardışık noktalar arasındaki mesafe olan sonlu farklar yöntemlerine dayanmaktadır. t zamanındaki konumları ve konumun bazı zaman türevlerini bilen integrasyon şeması aynı nicelikleri daha sonraki bir t + Δt zamanında vermektedir. Bu prosedür tekrarlanarak, sistemin zaman gelişimi uzun süre takip edilebilir. Tabii ki, bu şemalar yaklaşıktır ve bazı içsel hatalara yol açmaktadır. Özellikle, iki tür hesaplama hatası ile karşılaşılabilir: ilki, gerçek çözüme göre sonlu farklar yönteminin doğruluğu ile ilgili kesme hatasıdır. Sonlu farklar yöntemleri genellikle bir terimde kesilmiş bir Taylor açılımına dayanır, dolayısıyla adı da buradan gelmektedir. Bu hatalar uygulamaya bağlı değildir: algoritmaya özgüdür. Diğeri, algoritmanın belirli bir uygulamasıyla ilişkili hatalarla ilgili yuvarlama hatasıdır. Her iki hata türü Δt zaman adımı küçültülerek azaltılabilir. Büyük Δt için kesme hatası baskındır, ancak Δt azaldıkça hızla azalmaktadır. Örneğin, Verlet algoritması, her integrasyon zaman adımı için Δt^4 ile orantılı bir kesme hatasına sahiptir. Yuvarlama hataları azalan Δt ile daha yavaş azalır ve küçük Δt limitinde baskındır. Bilgisayar kodlarında ve donanım mimarilerinde 64-bit hassasiyetinin

kullanılması, yuvarlama hatalarının azaltılmasına yardımcı olarak ihmal edilebilir hale getirir. MD hesaplamaları için en popüler iki integrasyon yöntemi Verlet algoritması ve Predictor-corrector (öngörücü-düzeltici) algoritmalardır.

Verlet Algoritması

MD benzetişiminde, en yaygın olarak kullanılan zaman integrasyonu algoritması Verlet algoritmasıdır (Verlet, 1967; Verlet, 1968). Bu algoritmada temel fikir, zamanda bir ileri ve bir geri olmak üzere *r*(*t*) konumları için iki tane üçüncü dereceden Taylor açılımı yapmaktır. *v* hız, *a* ivme ve *b* konumun (*r*) zamana göre üçüncü dereceden türevi olmak üzere, $t+\Delta t$ ve $t-\Delta t$ için Taylor serisi açılımından elde edilen konum denklemleri;

$$r(t+\Delta t)=r(t)+v(t)\Delta t+\frac{1}{2}a(t)\Delta t^2+\frac{1}{3!}b\Delta t^3+\theta(\Delta t^4) \tag{3.6}$$

$$r(t-\Delta t)=r(t)-v(t)\Delta t+\frac{1}{2}a(t)\Delta t^2-\frac{1}{3!}b\Delta t^3+\theta(\Delta t^4) \tag{3.7}$$

ile ifade edilir. Burada $\theta(\Delta t^4)$ ifadesi seri kesimden kaynaklanan hata miktarıdır. Denklemler (3.6) ve (3.7) taraf tarafa toplanırsa;

$$r(t+\Delta t)=2r(t)-r(t-\Delta t)+\frac{1}{2}a(t)\Delta t^2+\theta(\Delta t^4) \tag{3.8}$$

ifadesi elde edilir. Bu, Verlet algoritmasının temel şeklidir. Newton denklemlerinin integrasyonu için, *a* sadece kuvvetin kütleye bölümüdür ve kuvvet de *r*(*t*) konumlarının bir fonksiyonudur:

$$\vec{a}=-\frac{1}{m}\vec{\nabla}U(\vec{r})\,. \tag{3.9}$$

Verlet algoritması uygulanabilirlik açısından basit olması ve aynı zamanda sonuçlarının doğru ve istikrarlı olması bakımından MD kod geliştiricileri arasında büyük bir popülaritesi vardır. Bunula birlikte, Verlet algoritmasının bir sorunu hızları doğrudan üretememesidir. Hız bilgisi zaman evrimi için gerekli olmasa da, bazen gerekli olabilir. Örneğin, toplam enerjinin korunumunu test etmek için kinetik enerjinin hesaplanması gerekebilir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için Verlet algoritmasının hız-verlet ve Leap – frog (kurbağa-sıçraması) Verlet gibi varyantları geliştirilmiştir. Tamamen aynı yörüngeye yol açarlar ve hangi değişkenlerin bellekte ve ne zaman depolandığı konusunda farklılık gösterirler. Aynı temel algoritmanın en iyi uygulaması, $t+\Delta t$

zamanındaki konumların, hızların ve ivmelerin aşağıdaki şekilde *t* zamanında aynı niceliklerden elde edildiği Hız-Verlet algoritmasıdır (Machado, 2012):

$$r(t+\Delta t)=r(t)+v(t)\Delta t+\frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \tag{3.10}$$

$$v(t+\frac{\Delta t}{2})=v(t)+\frac{1}{2}a(t)\Delta t \tag{3.11}$$

$$a(t+\Delta t)=-\frac{1}{m}\Delta U(r(t+\Delta t)) \tag{3.12}$$

$$v(t+\Delta t)=v(t+\frac{\Delta t}{2})+\frac{1}{2}a(t+\Delta t)\Delta t\,. \tag{3.13}$$

Verlet algoritmasının diğer bir varyantı Leap-frog Verlet algoritmasıdır. Bu algoritmada diğerlerinden farklı olarak hızlar ilk olarak $t+(\Delta t/2)$ zamanı için hesaplanır ve buradan da $t+\Delta t$ zamanındaki *r* konumları belirlenmektedir. Bu yöntem sayesinde önce hızlar konumlar üzerinden sona ise konumlar hızlar üzerinden atlamış veya sıçramış olur. Bu bakımdan kurbağa sıçraması hareketindeki yörünge benzeyen bir hesaplama algoritmasına sahiptir. Leap-frog Verlet algoritmasında, $t+(\Delta t/2)$ zaman adımındaki hız

$$v(t+\frac{1}{2}\Delta t)=v(t-\frac{1}{2}\Delta t)+a(t)\Delta t \tag{3.14}$$

ifadesinden hesaplanır. Hesaplanan yeni hızlar

$$r(t+\Delta t)=r(t)+v(t+\frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \tag{3.15}$$

denklem (3.15) de yerine yazılarak yeni konumlar bulunur. Leap-frog Verlet algoritmada *t* anındaki hız $(\Delta t/2)$ zaman adımı öncesi ve $(\Delta t/2)$ zaman adımı sonrası hızların aritmetik ortalaması alınarak elde edilir (Dömekeli, 2011):

$$v(t)=\frac{1}{2}\left[v(t-\frac{1}{2}\Delta t)+v(t+\frac{1}{2}\Delta t)\right]. \tag{3.16}$$

Bu algoritma, Verlet algoritmasına göre hızların açıkça hesaplanabilmesi ve Hız-Verlet algoritmasına göre de daha kısa sürede hesaplama yeteneği olmasından dolayı pek çok araştırmacı tarafından MD hesaplamalarında tercih edilmektedir.

Öngörücü-Düzeltici Algoritması

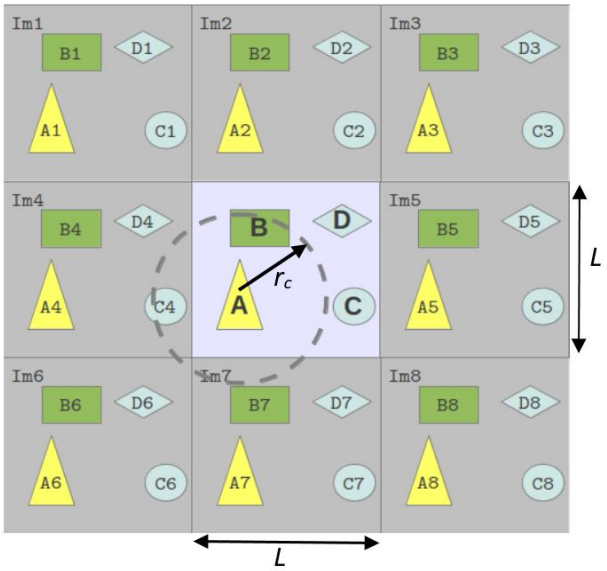
Öngörücü-düzeltici algoritmalar, hareket denklemlerini integre etmek için yaygın olarak kullanılan başka bir yöntem sınıfını oluşturur. Bu algoritmanın çalışma mekanizması üç adımdan oluşur. Bu adımlar sırasıyla öngörücü, kuvvet değerlendirilmesi ve düzelticidir. Öngörücü adımında, *t* zamanında bilinen konumlardan ve bunların zaman

türevlerinden belirli bir q derecesine kadar, Taylor açılımı aracılığıyla $t+\Delta t$ zamanında konum, hız ve ivme gibi büyüklükler tahmin edilir. Bir sonraki adımda, kuvvet tahmin edilen konumlardaki potansiyelin gradyanı alınarak hesaplanır. Ortaya çıkan ivme genel olarak tahmin edilen ivmeden farklı olacaktır. İkisi arasındaki fark bir hata miktarı oluşturur. Son olarak düzeltici adımında ise bu hata miktarı konumları ve onun zaman türevlerini düzeltmek için kullanılır. Tüm düzeltmeler hata miktarıyla orantılıdır; orantılılık katsayısı, algoritmanın kararlılığını en üst düzeye çıkarmak için belirlenen "sihirli" bir sayıdır. Öngörücü-düzeltici yöntemler, hem tahmin hem de düzeltme adımları için birçok seçeneğin mümkün olması nedeniyle büyük esneklik sunmaktadır. Bunlar tek adımlı olabilir (bu durumda kendiliğinden başlarlar) veya hesaplamayı başlatmak için özel yaklaşımlar gerektiren çok adımlı yöntemler olabilir. Öngörücü ve düzelticinin mantıklı kombinasyonları ile iyi bir stabilizasyon elde edilebilir. Çünkü düzeltici adım, öngörücünün neden olabileceği kararsızlıkları azaltabilecek bir geri bildirim mekanizmasına sahiptir. Herhangi bir öngörücü-düzeltici algoritma, değerlendirme ve düzeltme adımlarının tekrarlanmasıyla daha ayrıntılı ve daha üst düzey hale getirilebilir. Öngörücü-düzeltici algoritmalar ilk olarak Rahman tarafından MD benzetişimlerinin içine dâhil edilmiştir (Rahman & Stillinger, 1974). Fakat MD' de yaygın olarak kullanılanlar genellikle Gear tarafından geliştirilen yöntemler koleksiyonundan alınmaktadır (Gear, 1971).

3.3 Periyodik Sınır Koşulları ve Potansiyel Kesme İşlemi

Bilgisayar benzetişimlerinde çalışılabilecek parçacıkların (veya atomların) sayısı (N), kullanılan bilgisayar donanımının mevcut depolama alanıyla ve daha da önemlisi işlemci performansı ve hesaplama kodunun tasarımıyla sınırlıdır. Bugün, bilgisayarların ve algoritmaların onlarca yıllık gelişiminden sonra, pek çok MD benzetişiminde incelenen sistemlerdeki atomların sayısı hala milyon civarında ya da çok daha azdır ve numunenin ebadı, makroskobik bir sistemi taklit etmek için oldukça çok küçük bir ölçektedir. Kuvvetleri veya potansiyel enerjiyi değerlendirmek için kullanılan çift döngü için geçen süre N^2 ile orantılıdır. Bazı özel teknikler, çok büyük sistemler için bu bağımlılığı $\theta(N)$'ye azaltabilir. Ancak kuvvet/enerji döngüsü kaçınılmaz olarak toplam hızı belirler. Yani daha küçük sistemler her zaman daha ucuz olacaktır. Çok küçük bir kümenin veya bir mikro-kristalin özellikleriyle ilgileniyorsak, atomlar arasındaki çekme

kuvvetleri, benzetişim sırasında sistemi yardım almadan bir arada tutmaya yeterli olabilir. Bununla birlikte, herhangi bir küçük numunenin yüzeyinde bulunan moleküllerin büyük bir kısmı nedeniyle yığın (bulk) bir sistemin simüle edilmesinde bir engel vardır. Örneğin 10x10x10 küp şeklinde dizilmiş 1000 atom için küp yüzeylerinde 488 atom bulunmaktadır. Küp bir duvarla çevrelenmiş olsun ya da olmasın, yüzeydeki atomlar küpün iç kısmında bulunan atomlardan oldukça farklı kuvvetlere maruz kalmaktadır. Sonsuz sistemleri temsil etmek için hücreler kullanıldığında bu sonlu ebat etkilerinin üstesinden gelinmesi gereklidir. Periyodik sınır koşullarının uygulanmasıyla yüzey etkileri sorununun üstesinden gelinebilir. Kübik kutu sonsuz bir kafes oluşturacak şekilde uzay boyunca kopyalanır. Benzetişim sırasında, bir molekül orijinal kutuda hareket ettikçe, onun komşu kutulardaki periyodik imajları da tamamen aynı şekilde hareket eder. Böylece, bir atom merkezi kutuyu belirli bir yüzden terk ederken, imajlarından biri karşı yüzden girecektir. Merkezi kutunun sınırında duvarlar ve yüzey atomları yoktur. Bu kutu, *N* atomunun koordinatlarını ölçmek için basit bir eksen sistemi oluşturur.



Şekil 3.2. Sekiz imaj kutusu içeren bir benzetişim kutusunun iki boyutlu temsili (Machado, 2012).

Böyle bir periyodik sistemin iki boyutlu versiyonu Şekil 3.2'de gösterilmektedir. İmaj (kopya) kutular Im1, Im2 vb. olarak etiketlenir. Şekil 3.2'de farklı renkte ve geometrik şekillerde gösterilen ve A, B, C ve D harfleri ile etiketlendirilen parçacıklar bir sınır boyunca hareket ettikçe, onların imaj görüntüleri, (A1, A2 vb.), (B1, B2 vb.), (C1, C2 vb.) ve (D1, D2 vb.) karşılık gelen sınırlar boyunca hareket eder. Böylece merkezi kutudaki sayı yoğunluğu korunur. Bir benzetişimde tüm görüntülerin koordinatlarının

saklanması gerekli değildir. Sadece merkezi kutudaki atomların koordinatlarının saklanması yeterlidir. Bir atom bir sınırı geçerek kutuyu terk ettiğinde, tüm dikkat, benzetişim kutusuna karşı sınırdan giren imaj görüntüsüne çevrilir. Küçük, sonsuz periyodik bir sistemin ve onun temsil ettiği makroskobik sistemin özelliklerinin aynı olup olmadığını dikkate almak önemlidir. Bu hem moleküller arası potansiyelin aralığına hem de araştırılan olaya bağlı olacaktır. Potansiyel uzun menzilliyse, bir parçacık ile komşu kutulardaki kendi görüntüleri arasında önemli bir etkileşim olacaktır ve sonuç olarak hücre yapısının simetrisi, gerçekte izotropik olan bir sisteme empoze edilir.

Periyodik sınır koşullarının kullanılması, uzun dalga boyu dalgalanmalarının oluşmasını engeller. Kenarı L olan bir küp için periyodiklik, dalga boyu L'den büyük olan yoğunluk dalgalarını baskılayacaktır. Bu nedenle, kritik dalgalanma aralığının makroskobik olduğu gaz-sıvı kritik noktasına yakın bir sıvıyı simüle etmek mümkün olmayacaktır. Ayrıca, birinci dereceden olduğu bilinen geçişler, dalgalanmaların bastırılması nedeniyle küçük bir kutuda modellendiğinde sıklıkla yüksek dereceli geçişlerin özelliklerini sergiler. Aynı sınırlamalar, model katılardaki uzun dalga boylu fononların benzetişimi için de geçerlidir; burada ek olarak hücre periyodikliği, birinci Brillouin bölgesinde mevcut dalga vektörlerinin ayrı bir setini seçer. Bu açıklamalara rağmen, benzetişim çalışmalarındaki ortak deneyim, periyodik sınır şartlarının denge termodinamik özellikleri ve faz geçişlerinden uzakta ve etkileşimlerin kısa menzilli olduğu akışkanların yapıları üzerinde neredeyse yok denecek kadar az etkiye sahip olduğudur. Ancak bunun çalışılan her model için geçerli olup olmadığını kontrol etmek her zaman önemlidir. Parçacık sayısını arttırmanın sonuçları etkilemeyeceği kontrol edilmelidir.

Herhangi bir MD benzetişim programının ana odağı, belirli bir konfigürasyonun potansiyel enerjisinin (ve/veya kuvvetinin) hesaplanmasıdır. Bu amaçla, i parçacığı ile diğer tüm j parçacıkları arasındaki etkileşimler benzetişim kutusuna dâhil edilmelidir. Bu toplamda N-1 terim vardır. Bununla birlikte, parçacık i ile çevredeki kutularda bulunan imaj parçacıkları arasındaki tüm etkileşimler dâhil edilmelidir. Bu sonsuz sayıda terimdir ve elbette pratikte hesaplanması imkânsızdır. Kısa menzilli bir potansiyel enerji fonksiyonu için, bu toplam bir yaklaşım yapılarak kısıtlanabilir. Potansiyele ve kuvvetlere en büyük katkı, ilgilenilen parçacığa yakın komşulardan gelir ve küresel bir kesme işlemi için standart bir uygulamadır. Bu, $r \geq r_c$ için $U(r)$ çiftler potansiyel enerjinin sıfıra

ayarlanması anlamına gelir; burada r_c kesme mesafesidir. Şekil 3.2'deki kesikli daire bir kesme bölgesini temsil eder ve bu durumda B ve C4 parçacıkları, merkezleri bu bölgenin içinde yer aldığından A parçacığı üzerindeki kuvvete katkıda bulunur. Bir ayrıtı L olan kübik bir benzetişim kutusunda, açıkça dikkate alınan komşuların sayısı yaklaşık olarak $4\pi r_c/3r^3$ faktörü kadar azaltılır ve bu hesaplamalarda önemli bir tasarruf sağlayabilir.

3.4 İstatiksel Topluluklar

MD benzetişimlerinde yukarıda verilen standart hareket denklemleri kullanılarak elde edilen atomik konum, hız ve ivme değerleri sistemin mikroskobik durumu hakkında bilgi sağlayarak sistemdeki parçacıkların yörüngesi elde edilebilir. Bu şekildeki MD benzetişimlerinde, mikro-kanonik (NVE) topluluğu kullanır. Bununla birlikte, sistemin makroskobik durumunu sıcaklık ve basınç gibi gözlenebilir makroskobik değerlerle bütünleştiren istatistik mekanik kullanılarak ele alınan atomik sistemin makroskobik koşulları moleküler açıdan araştırılabilir. Bu bağlamda, genellikle kanonik (sabit sıcaklıkta NVT) toplulukta veya izotermal-izobarik (sabit basınç NPT) toplulukta MD benzetişimleri gerçekleştirmek genellikle daha ilginçtir. Bu toplulukları örneklemek için standart hareket denklemlerinde bazı değişiklikler yapılması gerekir.

Kanonik topluluk NVT_MD Benzetişimi

Sabit sıcaklıktaki benzetişimler, sistemlerin farklı sıcaklıklardaki davranışını incelemek için önemlidir. Sabit sıcaklıkta NVT_MD gerçekleştirmek için bir dizi farklı yaklaşım vardır. Bir sistemin sıcaklığı parçacıkların (veya atomların) ortalama kinetik enerjisine bağlı olduğundan sıcaklık, hızların ölçeklendirilmesiyle kontrol edilebilir. Bu düşünceye sahip bir termostat Berendsen termostatı olarak tanımlanır (Berendsen, Postma, van Gunsteren, DiNola, & Haak, 1984). Bu algoritmada hızlar her zaman adımında $v' = \gamma v$ ifadesine göre ölçeklendirilir. Burada γ hız ölçeklendirme parametresi olup şu şekilde tanımlanır (Machado, 2012):

$$\gamma = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau}\left(\frac{T}{T_o} - 1\right)\right]. \tag{3.17}$$

Burada T mevcut sıcaklık, T_o istenen sıcaklık, Δt zaman adımı ve τ zaman sabitidir.

Hızın yeniden ölçeklendirilmesine benzer başka bir yöntem, hızların Gauss kısıtlama yöntemiyle sınırlandırılmasıdır (Evans & Morriss, 1983). Alternatif olarak sıcaklık, bir ısı banyosuyla sabit tutulabilir. Başlangıçta Andersen'e (Andersen, 1980) dayanan bu yöntemde, rastgele seçilen bir parçacığın hızı, Maxwell-Boltzmann

dağılımından seçilen bir hız ile değiştirilir. Bu, hayali bir ısı banyosundaki bir parçacıkla çarpışmaya eşdeğerdir.

Son bir olasılık genişletilmiş sistem yöntemidir. Andersen termostatına benzer şekilde sistemin bir ısı banyosuyla temas halinde olduğu varsayılmaktadır. Ancak bu durumda simüle edilen sistem ile ısı banyosu arasındaki etkileşim, aralarındaki enerji alışverişi ile modellenir. Nosé' ye bağlı olarak bu yöntemin orijinal formülasyonunda (Nose, 1984), zaman ölçeklendirme parametresi olarak görev yapan ekstra bir serbestlik derecesine sahip genişletilmiş bir Hamiltonyen tarafından ele alınmıştır. Hoover daha sonra yöntemi bu ekstra serbestlik derecesi olmadan yeniden formüle etmiştir (Hoover, 1985). Bu termostatın hareket denklemleri şu formda verilmektedir (Machado, 2012):

$$\dot{r} = \frac{P}{m} \tag{3.18}$$

$$\dot{p} = F - \mu p \tag{3.19}$$

$$\dot{\mu} = \frac{N_f k_B T_o}{Q}\left(\frac{T}{T_o} - 1\right) \tag{3.20}$$

burada μ bir sürtünme katsayısı, N_f serbestlik derecesi sayısı, Q sistem ile ısı banyosu arasındaki enerji alışverişinin hızını tanımlayan termal atalet katsayısı, k_B Boltzmann sabiti ve T ve T_o sırasıyla mevcut ve istenen sıcaklıklardır.

İzotermal-izobarik topluluk NPT_MD Benzetişimi

Birçok deney sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilir, bu nedenle NPT topluluğu MD benzetişimleri için yaygın olarak kullanılır. Bir benzetişimin sıcaklığını kontrol etmek için kullanılan yöntemlerin çoğu, benzetişim hücresinin ebadı değiştirilerek basıncın kontrol edilmesiyle basıncı kontrol edecek şekilde uyarlanabilir. Benzetişim hücresindeki değişiklik, hücre şeklinin değişmeden kaldığı durumda izotropik veya hücre şeklinin değiştiği durumda anizotropik olabilir. Berendsen'in önerdiği basit bir yöntem, sistemin bir basınç banyosuna bağlanmasını içerir. Her adımda benzetişim kutusunun hacmi bir δ parametre faktörüyle ölçeklendirilir ve böylece kütle merkezinin koordinatları $\delta^{1/3}$ faktörüyle ölçeklendirilmiş olur. Yani, $r' = r\,\delta^{1/3}$ olur (Machado, 2012). Bu durumda basıncın zamana göre değişimi (Machado, 2012);

$$\dot{P} = \frac{P_o - P}{\tau_p} \tag{3.21}$$

ifadesiyle verilir. Burada P mevcut basınç, P_o istenen basınç ve τ_p bir zaman sabitidir. Nosé-Hoover termostatının düşünce yapısına uygun barostatlar da önerilmiştir. Uygun NPT topluluk ortalamalarını üreten böyle bir barostat, Melchionna vd. tarafından

önerilmiştir (Melchionna, Ciccotti, & Lee, 1993). Bu barostata göre hareket denklemleri seti şu şekilde düzenlenmiştir (Machado, 2012):

$$\dot{r} = \frac{P}{m} + \delta(r - r_{km}) \tag{3.22}$$

$$\dot{p} = F - (\delta + \sigma)p \tag{3.23}$$

$$\dot{\sigma} = \frac{1}{\tau_T^2}\left(\frac{T}{T_o} - 1\right) \tag{3.24}$$

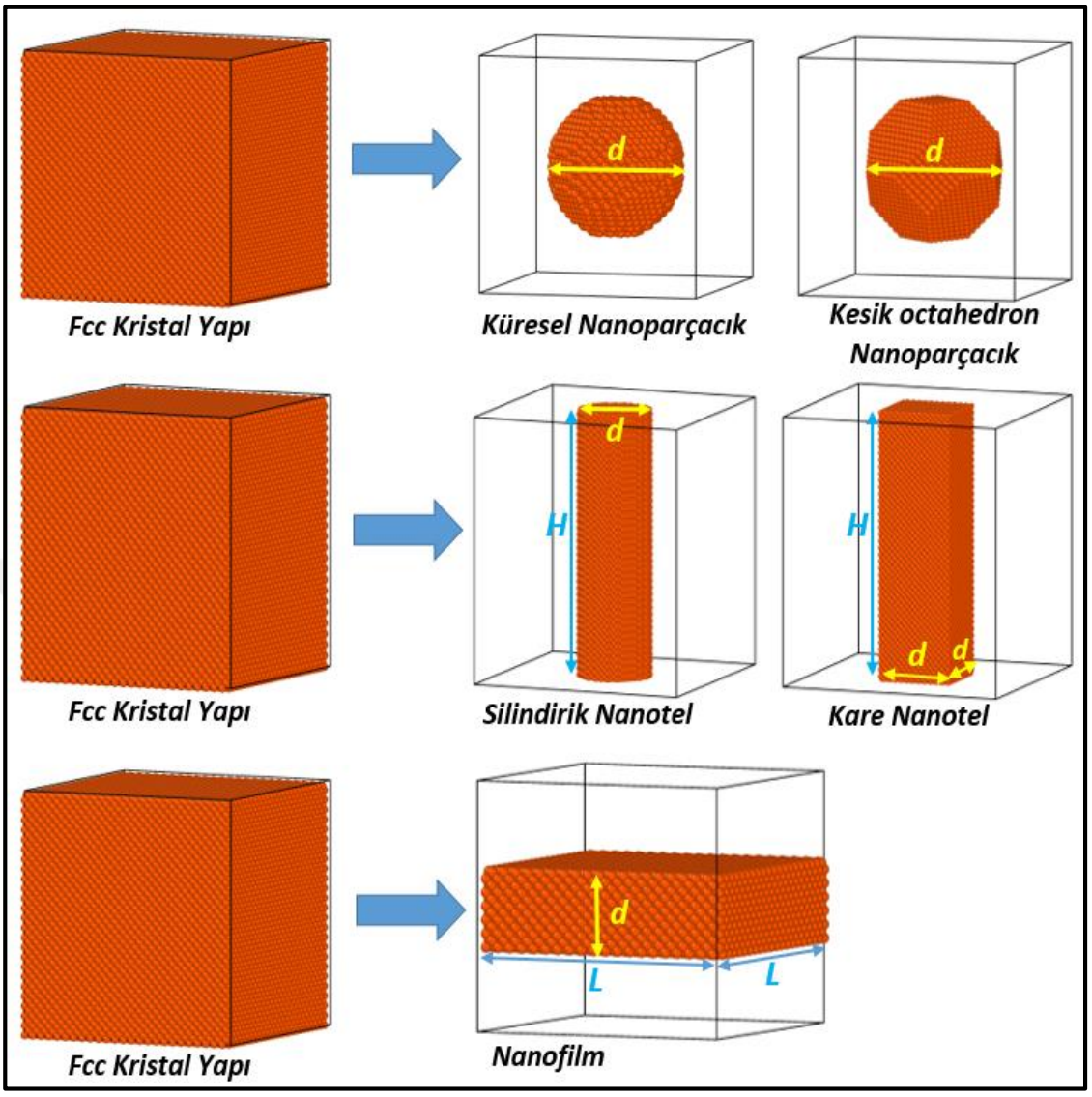
$$\dot{\delta} = \frac{1}{Nk_B T_o \tau_p^2} V(P - P_o) \tag{3.25}$$

$$\dot{V} = 3\delta V \tag{3.26}$$

burada r_{km} sistemin kütle merkezinin konumu ve τ_T ve τ_p sırasıyla termostat ve barostat zaman sabitleridir. Bu sabitler tipik olarak τ_T ~ 1.0 ps ve τ_p ~ 0.1 ps olarak ayarlanır (Melchionna, Ciccotti, & Lee, 1993; Stern, 2004). Yukarıda verilen denklem setinde, δ hacim ölçekleme faktörü ve σ sistemin sıcaklığını düzenleyen sürtünme katsayısıdır. k_B Boltzmann sabiti ve *T* ve T_o sırasıyla mevcut ve istenen sıcaklıklardır. *N* parçacık sayısı ve *V* sistemin hacmini temsil etmektedir.

3.5 Benzetişim Prosedürü

Bu tezde, Pb yığın (bulk) ve nanokristal yapıların MD benzetişimleri DLPOLY paralel kod benzetişim paketi kullanılarak gerçekleştirildi (Smith & Forester, 1996). Pb nanokristallerinde ebat (size), şekil (shape) ve boyut (dimension) etkisini araştırabilmek için farklı ebat, şekil ve boyuta sahip nanokristaller ile çalışıldı. Ebat (size) etkisini gözlemlemek için her bir nano-yapıda altı farklı ebat kullanıldı. Boyut (dimension) etkisini gözlemlemek için 0-D nanoparçacık (NP), 1-D boyutlu nanotel (NT) ve 2-D boyutlu nanofilm (NF) olmak üzere üç farklı boyutlu nanokristal incelendi. Son olarak, şekil (shape) etkisini gözlemlemek için NP nano-yapılarında küresel ve kesik-octahedron (kesik-sekizyüzlü) geometriye sahip parçacıklar ile NT nano-yapılarında ise silindirik ve kare kesitli teller kullanıldı.



Şekil 3.3. Pb nanokristal yapıların oluşturulmasının şematik gösterimi.

Yukarıda sayılan bu nanokristal yapılar aşağıda izlenen prosedüre göre hazırlandı: (*i*) ilk olarak, Pb metalinin ideal kristal yapısı fcc olduğundan, nano-yapıları elde etmede kullanılan büyük kristal örgü bu kristal yapıda oluşturuldu. Bu büyük fcc kristal örgü $40a_o$ *x* $40a_o$ *x* $40a_o$ ebadında olup Pb için örgü sabiti a_0=4.95 Å alındı. (*ii*) Pb küresel NP (KNP)' ler küresel kesme kullanılarak bu büyük fcc kristal yapıdan farklı yarıçaplarda çıkartıldı. Pb kesik-octahedron (KONP)' ler her bir atom veya parçacık bu geometride dizilerek elde edildi. (*iii*) Pb silindir NT (SNT) ve kare NT (KNT)' ler sırasıyla silindirik ve kare kesit alanına sahip olacak şekilde bu büyük fcc kristal yapıdan kesilerek elde edildi. (*iv*) Son olarak, Pb NT, bu büyük fcc kristal yapıdan film kalınlığının *z* yönünde (yani [001]) olacak şekilde farklı kalınlıklarda kesilerek oluşturuldu. Bu nanokristal

yapıların oluşturulmasında izlenen prosedürün şematik diyagramı Şekil 3.3'de gösterilmektedir.

Bu tezde, model olarak alınan Pb nanokristallerinin ebat ölçüleri ve atom sayıları NP, NT ve NF için sırasıyla Çizelge 3.2, Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de listelenmektedir. Çizelge 3.2'de d ve N sırasıyla KNP ve KONP' lerin parçacık çapını ve atom sayıları temsil etmektedir. Çizelge 3.3'de d SNT için telin çapını ve KNT için telin kare kesitinin yanal uzunluğunu temsil etmektedir. H ve N sırasıyla telin uzunluğu ve atom sayısıdır. Çizelge 3.4'de d ve N sırasıyla Pb NF' nin kalınlığını ve atom sayısını temsil etmektedir. L_x ve L_y ise filmin [100] ve [010] doğrultularındaki uzunluklarıdır.

Çizelge 3.2. Pb KNP ve KONP için parçacık çapı (d) ve atom sayısı (N).

KNP		KONP	
d (nm)	N	d (nm)	N
2	116	2	260
3	466	3	586
4	1048	4	1504
6	3564	6	5341
8	9136	8	12934
10	18084	10	23178

Çizelge 3.3. Pb SNT için telin çapı (d), KNT için kare kesitin yanal uzunluğu (d), tellerin yüksekliği (H) ve atom sayısı (N).

SNT			KNT		
d (nm)	N	H (nm)	d (nm)	N	H (nm)
2	2280	19.8	2	3240	19.8
3	4840	19.8	3	5760	19.8
4	8840	19.8	4	11560	19.8
6	19240	19.8	6	23040	19.8
8	33160	19.8	8	40960	19.8
10	51240	19.8	10	64000	19.8

Çizelge 3.4. Pb NF için film kalınlığı (*d*), [100] ve [010] doğrultularındaki (yani *x* ve *y* doğrultularında) yanal uzunlukları (sırasıyla L_x ve L_y) ve atom sayısı (*N*).

NF			
d (nm)	*N*	L_x (nm)	L_y (nm)
2	6400	10	10
3	9600	10	10
4	12800	10	10
6	19200	10	10
8	25600	10	10
10	32000	10	10

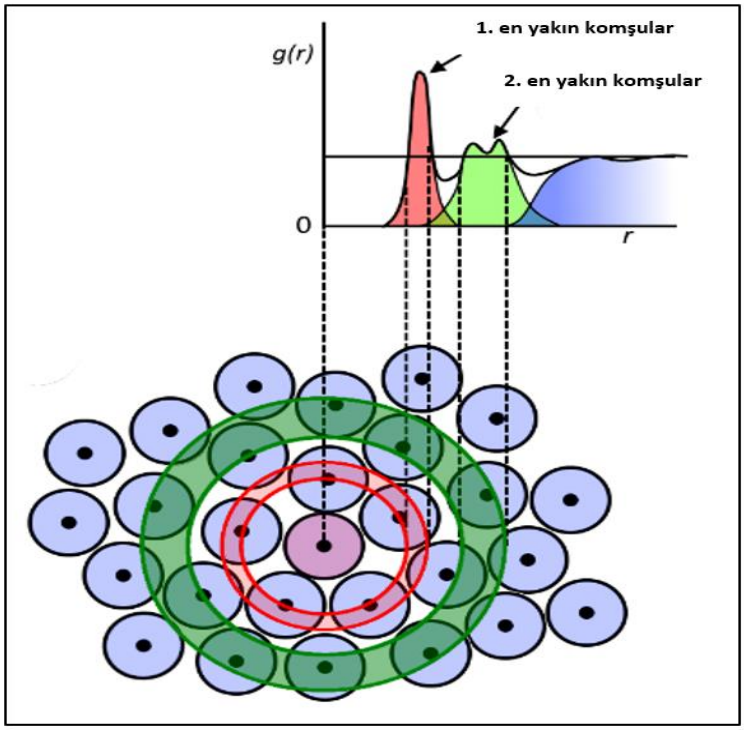
Pb nanokristallerinde yüzey etkilerini hesaba katmak için MD benzetişimlerinde periyodik sınır koşulları şu şekilde uygulandı: (*i*) NP' ler için periyodik sınır koşulları herhangi bir doğrultuda uygulanmadı. (*ii*) NT' ler için periyodik sınır koşulları yalnızca *z* doğrultusunda uygulanmış olup *x* ve *y* doğrultularında uygulanmadı. (*iii*) NF' ler için *x* ve *y* doğrultularında periyodik koşulları uygulanırken *z* doğrultusunda uygulanmadı. İdeal fcc konumlarındaki atomlara sahip başlangıç numuneleri, aşağıdaki tavlama döngüsüyle gevşetildi: ilk olarak sistem, 0.05 K/ps ısıtma hızıyla 300K' ye ısıtıldı, ardından 0.05 K/ps soğutma hızı kullanılarak 0 K'ye soğutuldu. NP, NT ve NF sabit hacim ve sıcaklıkta NVT topluluğu altında simüle edildi. Yığın (bulk) sistem için, her bir doğrultuda periyodik sınır koşullarına sahip sabit sıcaklık ve basınç NPT topluluğu altında MD benzetişimleri gerçekleştirildi. Nano-yapılar ve yığın (bulk) sistem, 0 K'den 1000 K'ye ΔT = 50 K sıcaklık artışıyla bir dizi ısıtma işlemine tabi tutuldu. T_m civarında büyük sıcaklık dalgalanmalarından etkilenmemek için sıcaklık artışı ΔT = 5 K alındı. Her bir benzetişim için, sistemin dengeye getirilmesi için 100 ps kullanıldı, ardından her bir sıcaklıkta zamana dayalı özellikler üretmek için 50 ps üretim süresi uygulandı. Leapfrog Verlet algoritma yöntemi kullanılarak 1 fs zaman adımıyla Newton hareket denklemlerinin integrasyon işlemi gerçekleştirildi. MD benzetişimi sırasında sıcaklık ve basınç sırasıyla Nose-Hoover termostatı (Nose, 1984) ve Berendsen barostatı (Berendsen, Postma, van Gunsteren, DiNola, & Haak, 1984) kullanılarak kontrol edildi.

3.6 Yapısal ve Dinamik Özellikler

I_S ile tanımlanan herhangi bir istatiksel özelliğin yapısal özellik olarak ifade edilmesindeki temel gaye, hesaplanması istenen $I_S(t) = I_S(\{\vec{r}_i(t)\})$ gibi özelliğin herhangi bir t zamanında sistemi oluşturan parçacıkların konumları ile tanımlanabilmesidir. I_S'nin denge durumundaki değeri $\langle I_S \rangle$ zamandan bağımsız olup zaman üzerinden ortalama alınarak elde edilir. Tüm yapısal özellikler bazen anlık özellik olarak da adlandırılabilir. Çünkü yapısal özellikler tek bir konfigürasyona bağlı sonlu değerlere sahiptir. Bu nedenle anlık özellikler sistemin benzetişimi sırasında kolaylıkla hesaplanabilir. Dinamik özellikler ise yapısal özelliklerden farklı olarak t gibi zaman aralığının fonksiyonu olduğundan tek bir konfigürasyondan belirlenmeleri imkânsızdır. Bu nedenden anlık değerleri yoktur bunun yerine t_o gibi bir zaman başlangıcından başlayan hareketin zaman ortalaması $\langle I_D(t,t_o)\rangle = \langle I_D(\{\vec{r}_i(t+t_o)\},\{\vec{r}_i(t_o)\})\rangle$ cinsinden tanımlanır. Bu sebeple dinamik özellikleri hesaplamak yapısal özelliklere göre oldukça zahmetli ve maliyetlidir.

Çiftler Dağılım Fonksiyonu (ÇDF)

Çiftler dağılım fonksiyonu (ÇDF), referans alınan bir parçacıktan (veya atomdan) r kadarlık mesafede diğer bir parçacığı bulma olasılığını tanımlar. ÇDF büyük ölçüde maddenin türüne bağlıdır, dolayısıyla katılar, amorflar, sıvılar ve gazlar için büyük ölçüde değişiklik gösterir. Bu nedenle ÇDF, ele alınan sistem ister kristal düzende olsun ister olmasın yapısal özellikleri analiz etmede sıklıkla kullanılan en önemli yapısal fonksiyondur. ÇDF, küçük mesafelerde atomların (veya parçacıkların) nasıl paketlendiği ile ilişkilidir. Örnek olarak birbirinin içine giremeyen katı küreler verilebilir. Temas halinde olan iki katı küre birbirinin içine giremediğinden bu kürelerin merkezleri arasındaki en yakın uzunluk kürenin çapına karşılık gelecektir. Bazı durumlarda birden fazla katı küre birbirine temas edebilir ya da birkaç küre diğerleri etrafında Şekil 3.4'de olduğu gibi bir katman meydana getirebilir. Şekil 3.4'de amorf düzene sahip bir metalik sistem için birinci ve ikinci en yakın komşu kürelerinin ve karşılık gelen ÇDF' nin şematik diyagramı verilmektedir.



Şekil 3.4. Metalik bir sistem için birinci ve ikinci en yakın komşu koordinasyon kürelerinin ve karşılık gelen ÇDF' nin şematik gösterimi (Rodríguez vd., 2021).

Şekil 3.4'den görüleceği üzere ele alınan referans kürenin merkezi r=0 konumundadır. Bu kürenin merkezinden belli uzaklıktaki birinci en yakın kürelerin oluşturduğu ve kırmızı renkle belirtilen katman ÇDF' nin kırmızı ile taranmış birinci pikine karşılık gelir. ÇDF' nin birinci pikinin konumu birinci en yakın komşuların konumunu ifade etmektedir. Yine, referans kürenin merkezinden belli bir uzaklıkta olan ikinci en yakın kürelerin oluşturduğu ve yeşil renkle gösterilen katman ÇDF' nin yeşil ile taranmış ikinci pikine karşılık gelir. ÇDF' nin ikinci pikinin konumu ikinci en yakın komşuların konumunu ifade eder. ÇDF' nin mavi renkle gösterilen kısmı ise diğer komşu küreleri gösterir. Uzak mesafeler söz konusu olduğunda verilen konumlarda her iki kürenin bulunma olasılığı aynı olabilir. Bu durumda ÇDF yoğunlukla ilişkili olur. Örneğin, bir sıvının herhangi bir noktasındaki ortalama yoğunluğa kütle yoğunluğu adı verilir. Belirli bir sıvı için bu yoğunluk her zaman aynıdır. Sıvının bir parçacıktan belirli bir r mesafesindeki yoğunluğuna ise yerel yoğunluk adı verilir ve sıvının yapısına bağlıdır. Yerel parçacık yoğunluğu değişimi, istatistiksel olarak ortalama anlamda bir yapı göstermelidir. Yapı bir referans noktası gerektirir ve bir akışkan söz konusu olduğunda referans olarak tek bir parçacığı seçerek diğer parçacıkların buna göre konumları tanımlanır. Bir akışkanın her parçacığı farklı bir yerel çevreyi

deneyimlediğinden, bu bilginin istatistiksel olarak ortalaması alınarak bir korelasyon fonksiyonunu tanımlanabilir. ÇDF, *g(r)*, yoğunluk – yoğunluk korelasyon fonksiyonu olarak;

$$g(r) = \frac{V}{N^2}\left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \tag{3.27}$$

ifadesiyle tanımlanır. Burada *N* sistemdeki toplam parçacık (veya atom) sayısını ve *V* sistemin toplam hacmini göstermektedir.

Difüzyon

Difüzyon, parçacıkların (veya atomların) sahip oldukları kinetik enerjileriyle ilişkili rastgele hareketi tanımlar. Difüzyon bir materyalin tüm hallerinde farklı hız ve özelliklerde gözlenebilir. Bu nedenle, difüzyon bir materyalin özellikle birinci dereceden faz geçişini belirlemede kullanılan en önemli dinamik özelliklerden birisidir. Katı-faz ile sıvı-faz arasındaki difüzyon davranışı birbirine göre oldukça farklıdır. Kristal düzende difüzyon sadece örgü kusurları ve boşluklar söz konusu olduğunda mevcut olur. Aksi durumda kristal düzende difüzyon gözlenmez. Fakat bir sıvıda her atomun konumu sürekli değiştiğinden difüzyon her durumda mevcut olmaktadır. Sıvı durumda materyali oluşturan parçacıkların (veya atomların) hareketi çok karmaşıktır. Parçacıklar bir doğru boyunca hareket etmediklerinden dolayı birbirlerine çarparak üzerlerinden akarlar. Bu çarpışmalar atomların rastgele hareket etmesine neden olur. Ayrıca, materyali oluşturan atomların atomik ağırlığı, bağ enerjisi ve kuvvet sabiti gibi birçok fiziksel özellik parçacıkların difüzyonu üzerinde etkili olan diğer etkenlerdir (Dömekeli, 2011).

Difüzyon katsayısı MD benzetişimlerinde her bir zaman adımında elde edilen konum ve hız bilgisinden hesaplanabilir. Difüzyon katsayısı her hangi bir atomun *t* zamanı süresince izlediği yörünge ile doğrudan bir bağlantısı söz konusudur. Bu ilişki, difüzyon katsayısının kare-ortalama yer değiştirme $\left\langle r^2(t) \right\rangle$ ile doğrusal bir ilişki içerisinde olduğunu gösterir. Einstein bağıntısına göre difüzyon katsayısının $\left\langle r^2(t) \right\rangle$bir fonksiyonu şu şekilde yazılmaktadır (Dömekeli, 2011):

$$D = \frac{1}{6t} \lim \left\langle r^2(t) \right\rangle \tag{3.28}$$

$$\left\langle r(t)^2 \right\rangle = \left\langle (\vec{r}_i(t + t_o) - \vec{r}_i(t_o))^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left| \vec{r}_i(t + t_o - \vec{r}_i(t_o) \right|^2 . \tag{3.29}$$

Burada t_o başlangıç zamanını ve *N* sistemdeki parçacık sayısını göstermektedir.

3.7 Termal Özellikler

Fiziksel bir sistem MD benzetişimlerinde istatistik fizik bakımından ele alındığında, $I_i = I(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})$ gibi bir gözlenebilir faz-uzayı hacmi üzerinden topluluk ortalaması alınarak incelenebilir. Eğer faz-uzayında izlenen yörünge yeteri kadar uzun ise topluluk ortalaması yerine zaman ortalaması eşdeğer olarak alınabilir. MD benzetişimlerinde kinetik enerji, potansiyel enerji, toplam enerji, entalpi gibi termal özellikler doğrudan hesaplanabilirken sabit hacim ve basınç altındaki ısı sığası, erime entalpisi ve erime sıcaklığı gibi termal büyüklükler dolaylı yoldan kolaylıkla belirlenebilir. Isı sığası termodinamik de önemli bir parametre olup katı-fazdan sıvı-faza geçişi belirlemede önemli bir rol oynar. Genel olarak, ısı sığasının belirlenmesinde iki yöntem sıklıkla kullanılır: ilki enerji dalgalanmalarının istatiksel ortalamasına dayalı olan sabit hacimli ısı sığası C_V ve ikincisi termodinamik büyüklük olan entalpinin sıcaklığa göre türevi olan sabit basınçlı ısı sığası C_p dir. C_V ve C_p sırasıyla (Dömekeli, 2011);

$$C_V = \frac{3k_B}{2}\left(1 - \frac{2N\left\langle \delta U^2 \right\rangle}{3\left(k_B T\right)^2}\right)^{-1}, \tag{3.30}$$

$$C_p = \left(\frac{dH(T)}{dT}\right)_p \tag{3.31}$$

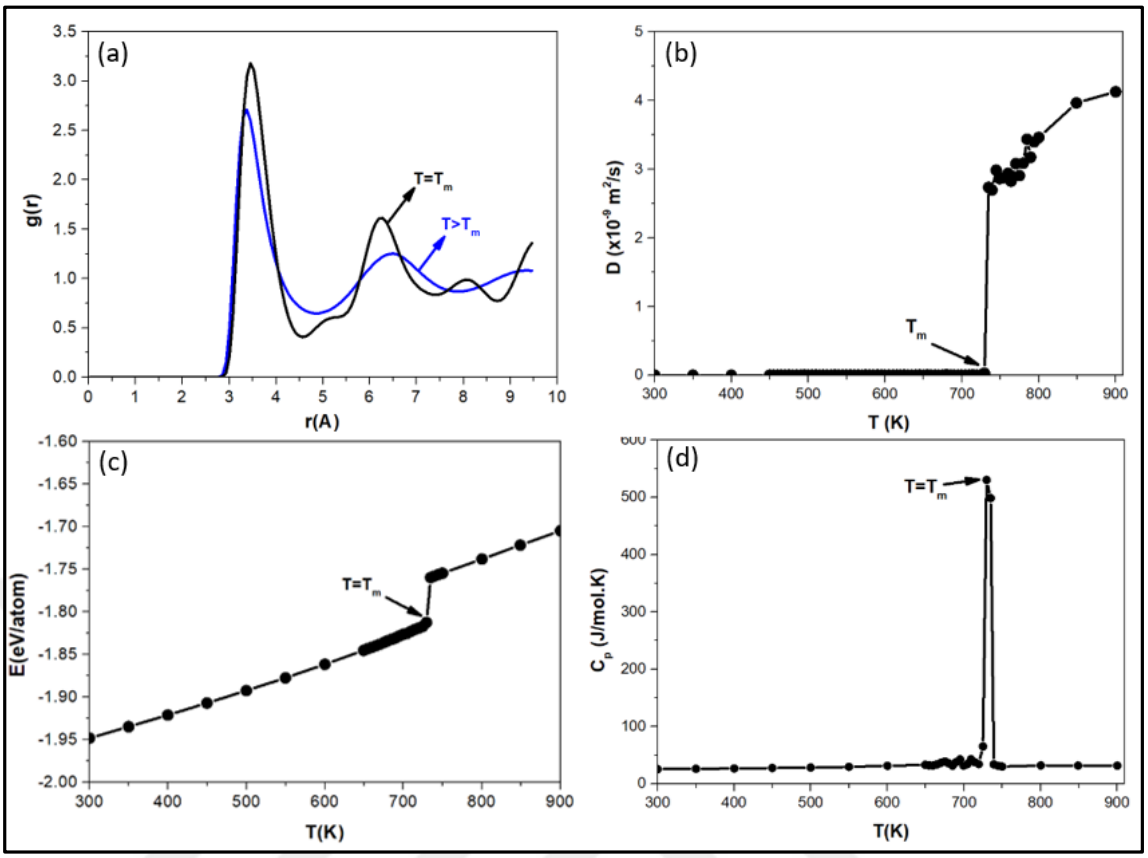
bağıntılarından hesaplanabilir. Burada k_B Boltzmann sabiti, *U* potansiyel enerji, *N* parçacık sayısı ve *H* entalpidir.

Erime Sıcaklığı

Erime, bir materyalin katı-fazdan sıvı-faza geçmesiyle sonuçlanan fiziksel bir süreçtir. Bu süreç makro seviyede olağan bir olay gibi görünmesine rağmen atomik seviyedeki karmaşık doğasından dolayı halen fiziksel işleyişi ve dinamikleri tam olarak anlaşılmış değildir. Erime olayı, bir katının iç enerjisi arttığında, tipik olarak ısı veya basınç uygulanarak maddenin sıcaklığını erime noktasına yükselttiğinde meydana gelir. Tanım gereği erime sıcaklığı (T_m), maddenin katı-fazdan sıvı-faza dönüşmeye başladığı en düşük sıcaklıktır. T_m kritik sıcaklığının üzerinde kristali oluşturan atomların arasındaki bağlar kırılmaya başlar ve atomlar bulundukları örgü noktalarını terk ederek rastgele hareket etmeye başlar. Bu hareket bir sıvı sistemdeki atomların hareketine benzerdir.

MD benzetişimlerinde, yığın (bulk) halindeki sistemler için elde edilen T_m genellikle gerçek (deneysel) değerin biraz üzerinde elde edilir. Bunun nedeni MD benzetişimlerinde yığın (bulk) sistemi oluşturmak için kullanılan periyodiklik koşullarıdır. Önceki kısımda anlatıldığı üzere periyodiklik koşulları, malzemeyi oluşturan yüzey atomlarının tıpkı hacim içerisinde kalan atomlar gibi tam komşu sayılarına sahip olmasını sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı MD' de oluşturulan yığın (bulk) malzemelerin yüzey atomlarından kaynaklanan eksik bağları yoktur. Bu durum erimenin başlaması için bir tetik oluşturmaz. Bu da erimenin daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesine neden olur. Oysa gerçek sistemlerde yüzey atomları eksik bağlara sahip olduğundan erime için bir tetik oluşturur ve erime olayı gerçekleşmesi gereken sıcaklık değerinde meydana gelir. MD benzetişimlerinde gerçek sistemlerde olduğu gibi erime olayına bir tetik oluşturmak için mevcut sistemin içerisine bir sıvı tohumu konur. Böylece MD benzetişimlerinde yığın (bulk) malzemelerin erime sürecinde gözlenen aşırı ısınma sorunun üstesinden gelinebilir (Ercolessi, 1997). Bununla birlikte, MD benzetişimlerinde nanokristal sistemler oluşturulurken yığın (bulk) sistemdeki uygulanan periyodiklik koşulları kullanılmadığından nano-yapının yüzey atomları eksik bağlara sahiptir ve bu sistemin erimesi için bir tetik oluşturur. Bu nedenle nanokristal yapıların eritilmesi sürecinde bir sisteme bir sıvı tohumun eklenmesine ihtiyaç yoktur. MD benzetişimlerinde metallik nanokristal yapılar genellikle şu şekilde bir erime süreci geçirir: ilk olarak erime yüzeyden başlar ve bu durum ön-erime (pre-melting) olarak adlandırılır. Daha sonra, yüzeyde başlayan erime nano-yapının iç kısmına doğru ilerler ve yüzey bölgesinde belli bir kalınlıkta sıvı bir katman oluşur. Erimenin son aşamasında ise nano-yapının iç kısmında kalan kristal formda olan bölge tıpkı yığın (bulk) sistemlerde olduğu gibi homojen şekilde erir ve sistem tamamen sıvı-hal durumuna geçer. Nanokristal sistemler için tanımlanan bu erime şeklinin dışında genellikle teorik olarak tanımlanan farklı erime modelleri de vardır. Teorik olarak tanımlanan diğer erime modelleri için şu kaynaklar incelenebilir (Dömekeli, 2011; Nanda, 2009; Wronski, 1967).

Bu tezde, nanokristal sistemlerin T_m değeri, yapısal ve dinamik özelliklerin yanı sıra bazı termal özelliklerin sıcaklıkla değişimi sırasında gözlenen karakteristik davranışlar analiz edilerek belirlendi. T_m' yi belirlemede kullanılan bazı yapısal ve termodinamik büyüklüklerin katı-hal ve sıvı-hal durumlarındaki karakteristik davranışları Şekil 3.5(a-d)'de gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Nanokristal ve yığın (bulk) sistemlerin erime sıcaklığının tahmin edilmesinde kullanılan yapısal ve termodinamik büyüklüklerin katı ve sıvı fazdaki karakteristik davranışlarının şematik gösterimi (Dömekeli, 2011).

Şekil 3.5a'da maddenin her bir halinde farklı bir karakteristik davranışa sahip ÇDF T_m sıcaklığında katı-faza ait bir davranış sergilerken T_m' nin hemen üzerindeki bir sıcaklıkta ise sıvı-faza ait bir davranış sergilemektedir. T_m sıcaklığında sitemin katı-hal davranış sergilemesinin sebebini şu şekilde açıklayabiliriz; T_m sıcaklığı tanım gereği erimenin başladığı ilk sıcaklık olduğundan erime noktasında sistem tıpkı buzun erimesi olayındaki gibi kısmen katı kısmen sıvı fazdadır. Bu nedenle ÇDF T_m sıcaklığında tam bir sıvı-hal karakteristiği sergilemeyip kristal yapıyı vurgulayan bir davranış sergiler. T_m' nin hemen üzerindeki bir sıcaklıkta ise ÇDF tamamen sıvı-faz davranışı gösterir. Bu yapısal analizden erime noktası kolaylıkla tahmin edilebilir. Şekil 3.5b'de yapısal özelliklerden tahmin edilen T_m değerinin doğruluğunu kontrol etmenin diğer önemli yolu dinamik özellik olan difüzyon katsayının sıcaklığa bağlı olarak değişimini incelemektir. Katı-fazda atomlar bulundukları örgü noktalarını terk edemedikleri için difüzyon katsayısı sıfır veya sıfıra yakın bir değerde olurken sıvı-fazda atomlar serbestçe hareket ettiklerinden difüzyon katsayısı sıfırdan farklı büyük değerler alır. Bu durumda difüzyon

katsayısı T_m sıcaklığından sonra şekilde olduğu gibi ani bir artış sergiler. Şekil 3.5c'de gösterildiği gibi, toplam enerji veya potansiyel enerji T_m değerinde ani bir sıçrama gösterir. Bu durum nanokristal sistemin katı-fazdan sıvı-faza geçiş sırasında gizli ısı emiliminden kaynaklanan enerji artışına karşılık gelmektedir. Enerji eğrisinde gözlenen ani değişime benzer şekilde ısı sığası eğrisinin eğimi T_m sıcaklığında Şekil 3.5d'de olduğu gibi ani bir şekilde artar. Isı sığasında gözlenen bu ani değişim sistemin katı-fazdan sıva geçtiğinin açık bir göstergesidir. Sonuç olarak, bu tezde yığın (bulk) ve nanokristal sistemlerin erime noktaları yukarıda anlatılan analiz yöntemleri ile belirlendi.

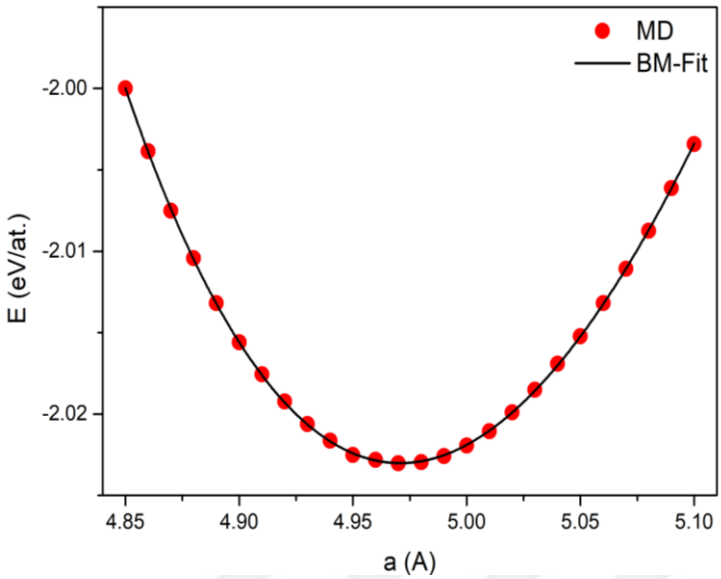
BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, klasik MD benzetişim tekniği kullanılarak Pb nanokristallerinin erime mekanizması üzerinde nano-yapının ebat (size), şekil (shape) ve boyut (dimension) etkileri kapsamlı bir şekilde analiz edildi. Bilindiği üzere MD sonuçlarının doğruluğu benzetişimde atomlar-arası etkileşmeleri tanımlamak için kullanılan model potansiyel enerji fonksiyonlarına direkt bağlıdır. Bu nedenle atomlar-arası etkileşmeleri tanımlamak için kullanılan model potansiyel fonksiyonlarının seçimi oldukça önemlidir. Bu tezde, MD benzetişimde Pb atomları arasındaki etkileşmeleri tanımlamak için fcc kristal örgüye sahip metalik sistemler için başarılı bir şekilde çalışan SC model potansiyeli (Sutton & Chen, 1990) tercih edildi. Bu model potansiyelin Pb atomları arasındaki etkileşmeleri doğru bir şekilde tanımladığını test edebilmek için ilk olarak yığın (bulk) Pb MD benzetişim sonuçları tartışıldı. Daha sonra, sırasıyla Pb NP, NT ve NF MD benzetişim sonuçları ele alındı.

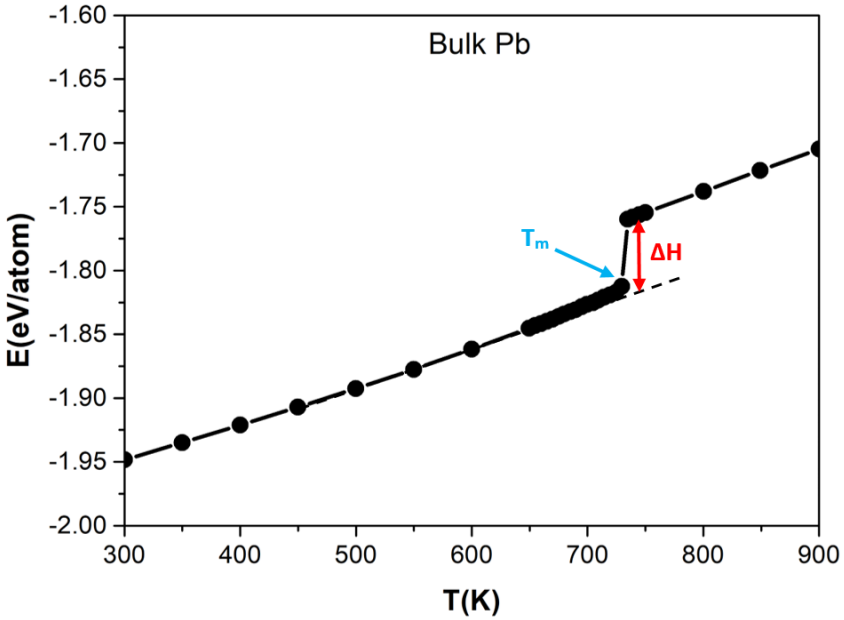
4.1. Metalik Kurşun Yığının (Bulk) Benzetişimi

Metalik Pb elementinin temel fiziksel özelliklerini hesaplayabilmek için yığın (bulk) formdaki sistemin MD benzetişimleri gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçların güvenirliğini test edebilmek için literatürde mevcut olan deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Bir kristal yapının en temel fiziksel özellikleri örgü parametresi ve kohezif enerjidir. Yığın (bulk) Pb sistemi için atom başına toplam enerjinin örgü parametresine göre değişimi Şekil 4.1'de MD benzetişinden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlara fit edilerek hesaplanan Birch-Murnaghan (BM) hal denklemi sonuçları (Gerward, 1985) karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekil 4.1'den görüleceği üzere MD sonuçlarının BM sonuçlarıyla iyi bir uyum içerisinde olduğu açıktır.



Şekil 4.1. Yığın (bulk) Pb için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Bir model potansiyellin başarısı bir sistemin 0 K sıcaklıkta veya oda sıcaklığındaki kristal özelliklerini doğru vermenin yanı sıra yüksek sıcaklıklara çıkıldığında da sistemin fiziksel özellikleri doğru açıklayabilmesi de önemlidir. Bu sebeple model potansiyelin yüksek sıcaklıklardaki yeteneğini test edebilmek için yığın (bulk) Pb sistemin toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Yığın (bulk) Pb için toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Bir sistemin katı fazdan sıvı faza geçiş yaptığı sıcaklık değeri o sistemin erime noktası olarak tanımlanır. Erime esnasında sistem tam anlamıyla ne katı ne de sıvı fazdadır. Sistem erime sıcaklığında her iki fazı da bir arada barındırır. MD benzetişiminde bir sistemin erime noktası çoğunlukla şu şekilde belirlenir: enerjinin sıcaklıkla değişim eğrisinde gözlenen ani değişime karşılık gelen sıcaklık Şekil 4.2'de gösterildiği gibi T_m erime noktasını karşılık gelir. T_m'den sonraki sıcaklık değerinde sistem tamamen sıvı fazdadır. Düşük sıcaklıklardan erime noktası civarına ve erime noktası civarından yüksek sıcaklık bölgelerinde sıcaklık artışı ile birlikte toplam enerji lineer olarak artmaktadır. Bu lineer davranış ele alınan sıcaklık değerlerinde sistemin herhangi bir birinci dereceden faz geçişi yapmadığını gösterir. Ayrıca, Şekil 4.2' de gösterilen erime entalpisi katı faz ile sıvı faz arasındaki enerji farkı hesaplanarak elde edilir. Yığın (bulk) Pb için MD benzetişim tekniği kullanılarak hesaplanan örgü sabiti (a_o), kohesif enerji (E_o), hacim modülü (B_o), hacim modülünün basınca göre birinci türevinin değeri (B_o'), erime sıcaklığı (T_m) ve erime entalpisi (ΔH_m) gibi bazı fiziksel özellikler deneysel değerlerle karşılaştırılmalı olarak Çizelge 4.1'de listelenmektedir.

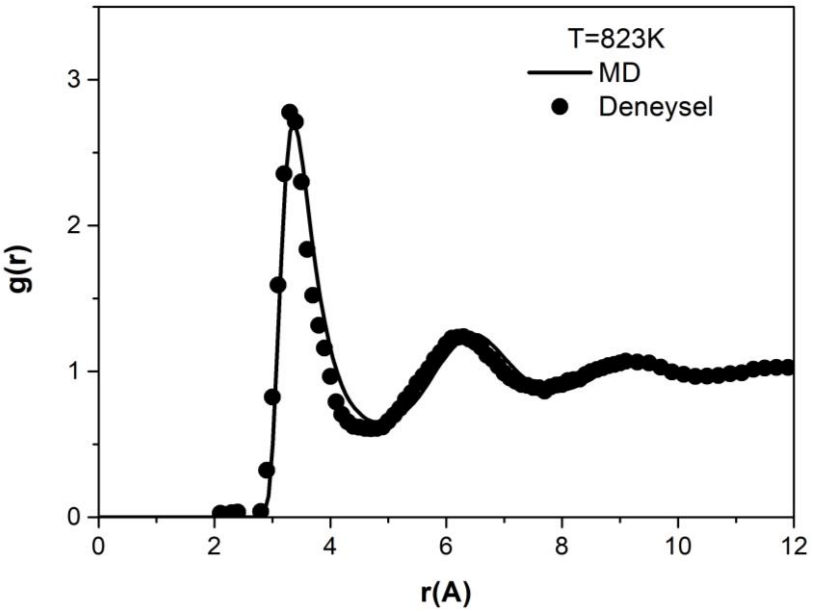
Çizelge 4.1. Yığın (bulk) Pb'nin fiziksel özellikleri.

Fiziksel Büyüklük	MD	Deneysel
a_o *(Å)*	4.96	4.95[a]
E_o *(eV)*	2.02	2.05[a]
B_o *(GPa)*	38.90	40.11[b]
B_o'	6.84	6.85[b]
T_m *(K)*	730	601[a]
ΔH_m (kJ/mol)	5.67	5.10[c]

[a](Kittel, 1986), [b](Gerward, 1985), [c]("Pb," n.d.)

Çizelge 4.1'de yapılan karşılaştırmadan görüleceği üzere MD sonuçları deneysel sonuçlar ile iyi bir uyum içerisindedir. Bu uyum erime sıcaklığı için biraz farklılık göstermektedir. MD ile elde edilen erime sıcaklığı deneysel değerden yaklaşık olarak % 20 daha büyüktür. Bu sonuç aslında çokta şaşırtıcı değildir. Çünkü bir önceki bölümün erime sıcaklığı kısmında anlatıldığı gibi Ercolessi'nin MD benzetişimin de yığın (bulk) sistemlerin erime sıcaklığının gerçek değerden yaklaşık olarak % 10-20 civarında daha büyük elde edilebileceği teziyle uyumludur. MD benzetişiminde atomlar-arası etkileşmeleri

tanımlamada kullanılan model potansiyel fonksiyonlarının sistemin sıvı faz özelliklerini doğru bir şekilde açıklayabildiğini test etmek için erime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta sıvı yapıyı temsil eden ÇDF hesaplandı. MD sonuçlarından elde edilen ÇDF Waseda'nın deneysel (Waseda, 1980) sonucu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3'de verilmektedir. Şekil 4.3'den görüleceği üzere MD den elde edilen ÇDF deneysel veriyle genel olarak iyi bir uyum sergilemekle birlikte ikinci pikin konumunda az da olsa bir uyumsuzluk söz konusudur.



Şekil 4.3. Yığın (bulk) Pb için ÇDF fonksiyonu.

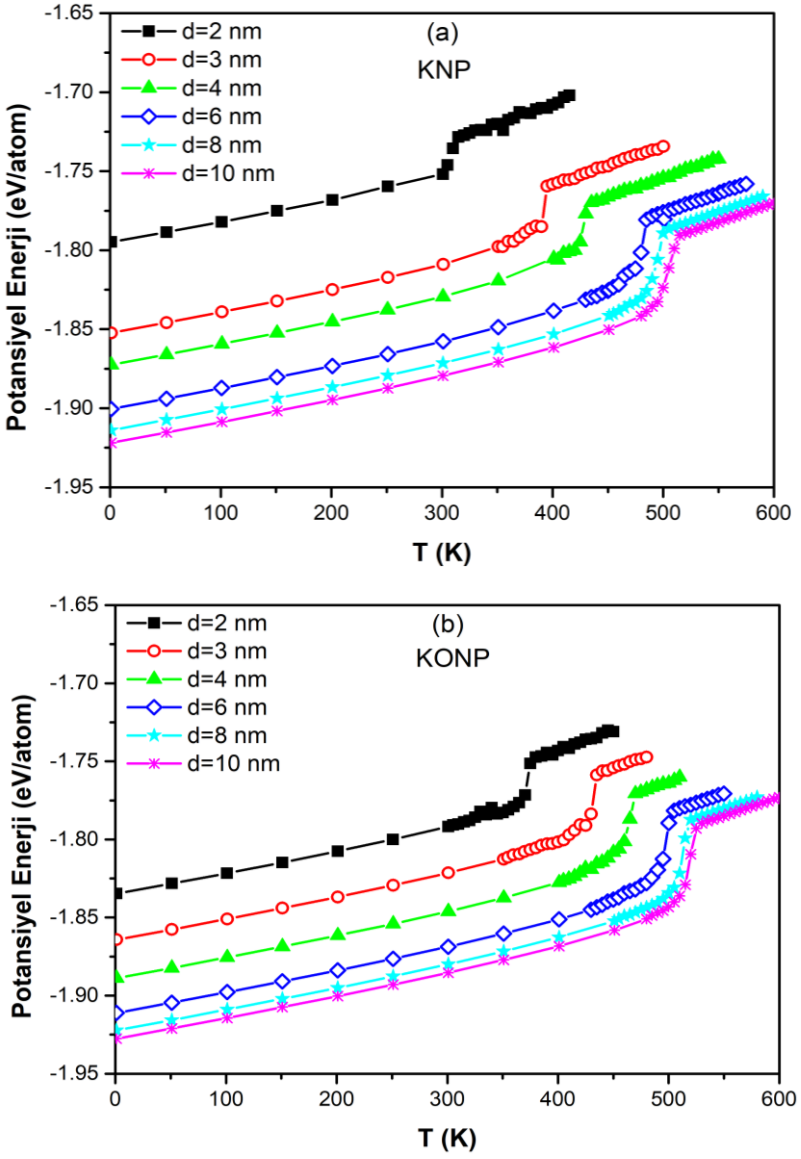
Sonuç olarak, MD benzetişimlerinde Pb atomları arasında etkileşmeleri tanımlamak için kullanılan SC model potansiyeli elde edilen veriler ışığında sistemin hem katı hal hem de sıvı hal özelliklerini doğru bir şekilde açıkladığı söylenebilir.

4.2. Metalik Kurşun Nanoparçacıkların Benzetişimi

Bu tezde, 0-D nano-yapı olarak sırasıyla küresel ve kesik-octahedron (kesik-sekizyüzlü) geometrilerine sahip nanoparçacıklar ile çalışıldı. MD benzetişiminde kullanılan tüm model nanoparçacıkların atom sayısı ve ebat bilgileri bir önceki bölümde Çizelge 3.2'de verilmektedir. Bir nanoparçacığın erime süreci üzerinde parçacığın ebat ve şekil etkilerini gözlemlemenin en temel yolu sistemin termal, yapısal ve dinamik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini analiz etmektir.

Pb Nanoparçacıklarının termal, yapısal ve dinamik özellikleri üzerinde ebat ve şekil etkisi

MD benzetişiminde Pb NP' lerin erime noktası, atom başına potansiyel enerji (veya toplam enerji) ve ısı sığası gibi termal büyüklüklerin sıcaklığa bağlı değişim eğrilerinin karakteristik davranışlarından belirlendi. Bu bağlamda, Pb KNP ve KONP için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren kalorik eğriler Şekil 4.4'de verilmektedir.

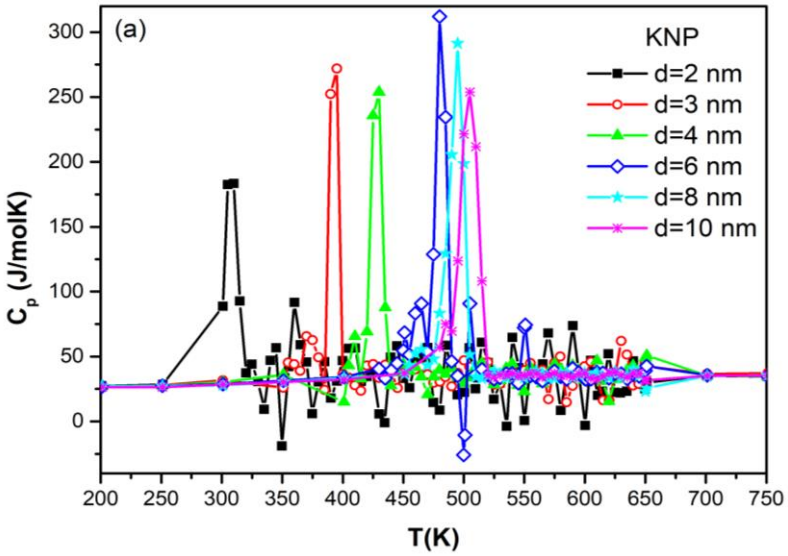


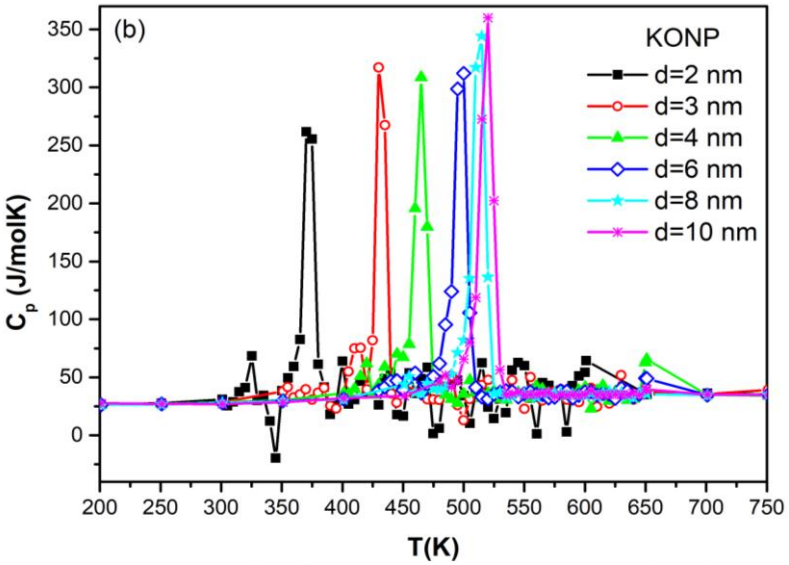
Şekil 4.4. Pb (a) KNP ve (b) KONP için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Tüm NP' lerin potansiyel enerjisi erime noktaları civarına kadar artan sıcaklıkla birlikte lineer olarak artmaktadır. Sıcaklık T_m değerine ulaştığında potansiyel enerjide ani bir artış

gözlenmektedir. Potansiyel enerjideki bu anormal artış sistemin katı fazdan sıvı faza geçiş yaptığına atfedilir. Sistemin sıcaklığı T_m' den daha yüksek sıcaklıklara artırıldığında potansiyel enerji düşük sıcaklıklarda olduğu gibi lineer artış davranışına devam etmektedir. Potansiyel enerjideki lineer değişim düşük sıcaklıklarda daha kararlı iken T_m sıcaklığı civarında ise lineerlikten küçük sapmalar meydana gelmektedir. Bu davranış NP' nin homojen olarak erimeden önce bir yüzey erimesi gerçekleştirdiğinin bir işaretidir. NP' lerin yüzey erimesi hakkında bir sonraki kısımda daha ayrıntılı analiz yapılmaktadır. Ayrıca, her iki NP türünde parçacığın ebadı (veya çapı) artıkça potansiyel enerji azalmaktadır. Bu davranış her bir sıcaklıkta mevcuttur.

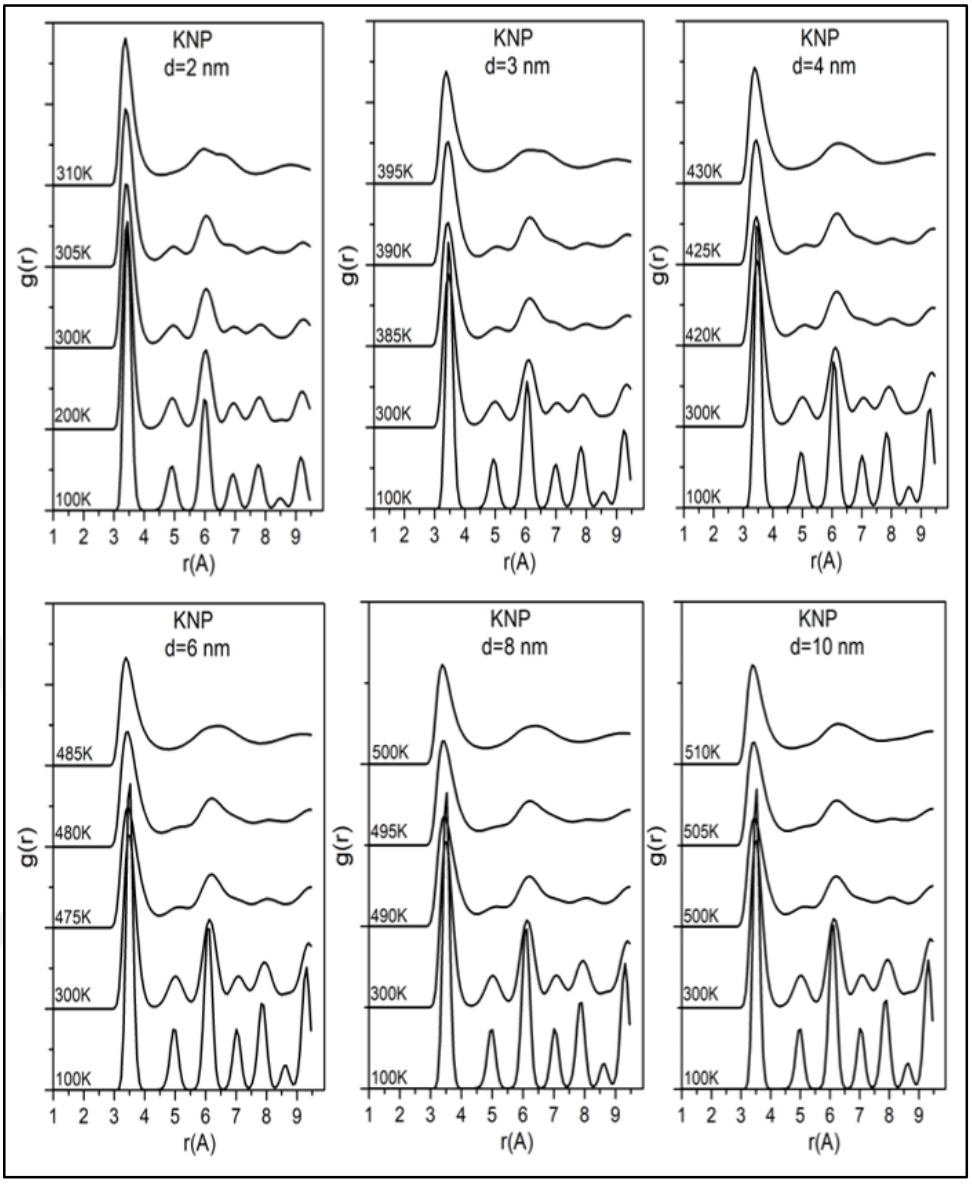
Bir sistemin birinci dereceden faz geçişini gözlemlemek için kullanılan diğer bir termodinamik büyüklük ısı sığasıdır. Şekil 4.5'de sırasıyla KNP ve KONP için sabit basınçlı ısı sığası C_p' nin sıcaklığa göre değişimi sergilenmektedir. Her iki NP türünün tüm ebatları için C_p eğrisinin eğimi erime noktasının altındaki sıcaklıklarda düzdür ve sistem erime noktasına ulaştığında ısı kapasitesinde hızlı bir artış meydana gelir ve yoğun, dar bir tepe noktası bulunur. Yoğun pikin erime noktasındaki konumu aynı zamanda kalorik eğride ani bir sıçramanın gözlendiği sıcaklığa karşılık gelir. C_p erime noktası civarındaki sıcaklıklarda küçük dalgalanmalar gösterirken düşük sıcaklıklara gidildikçe ısı sığası neredeyse doğrusal olarak azalmakta ve katılar için beklenen Dulong-Petit değerini ($C_p \approx 25$ J/molK) alma eğilimindedir.



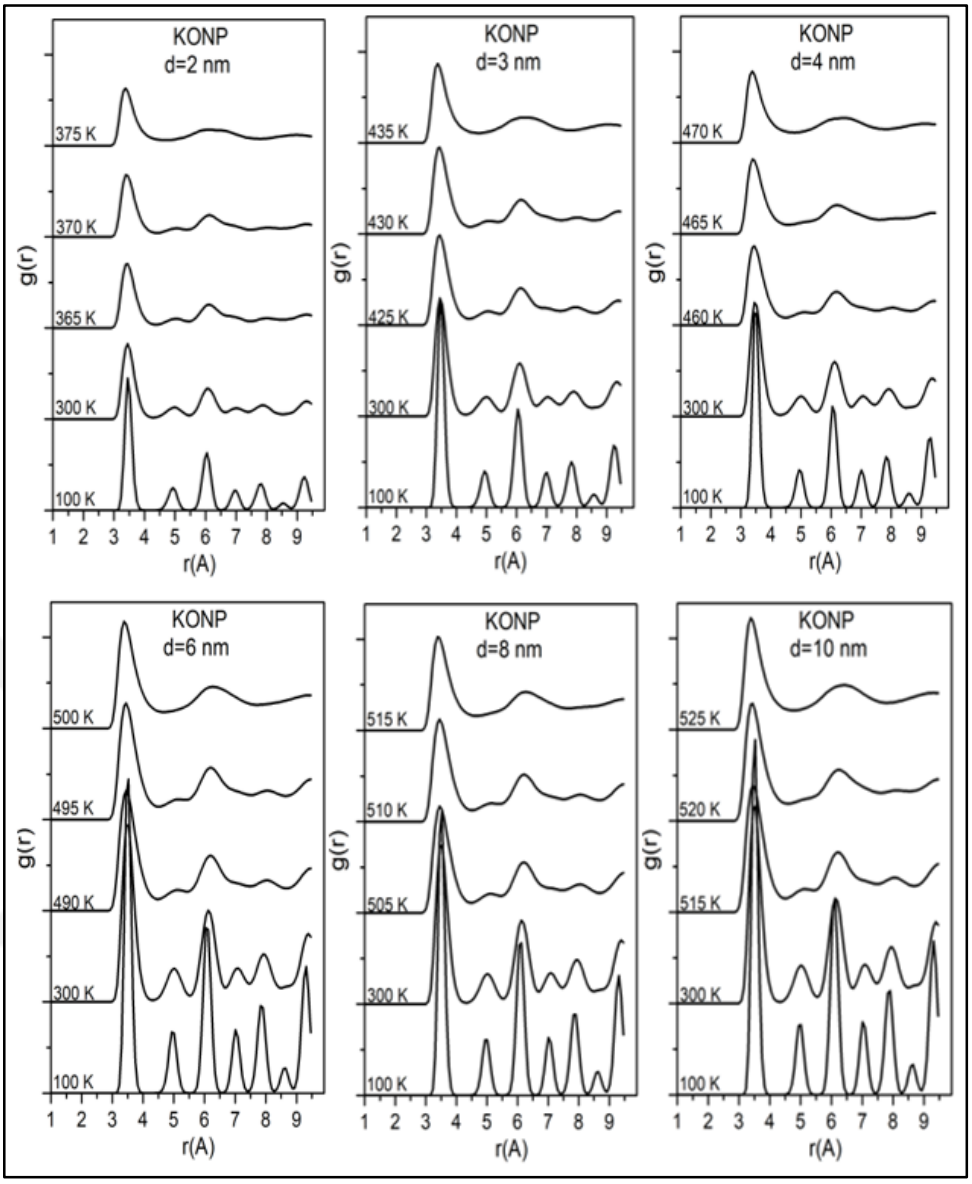


Şekil 4.5. Pb (a) KNP ve (b) KONP için ısı sığası C_p' nin sıcaklığa bağlı değişimi.

Nanokristal veya yığın (bulk) sistemlerde faz geçişini belirlemede termodinamik büyüklüklerin kullanımı kadar yapısal ve dinamik büyüklerde oldukça sık kullanılmaktadır. MD benzetişim hesaplamaları gerçek uzayda gerçekleştirildiğinden bir sistemin reel uzayda tanımlanabilecek en iyi yapısal özelliği ÇDF fonksiyonudur. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de sırasıyla KNP ve KONP için ebatları 2 ile 10 nm aralığında değişen nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki ÇDF fonksiyonu g(r) verilmektedir. Her bir NP için 100 K de verilen ÇDF keskin ve dar piklere sahip olmasıyla birlikte tepe konumları açısından davranışı fcc kristal örgü düzenini yansıtmaktadır. Bilindiği üzere fcc kristal örgü düzeninde ÇDF' nin ilk üç pik şu şekilde sıralanır: ilk olarak bir ana pik onu takip eden küçük bir pik ve ondan sonrada bir büyük pik gelir. Tüm NP' ler de sıcaklık arttıkça, en yakın komşu bağ uzunlukları hemen hemen değişmeden kalırken ÇDF' nin tepe noktaları daha geniş ve sığ hale gelmektedir. Her bir NP için kalorik eğrilerin karakteristik davranışından tahmin edilen erime noktalarında ÇDF' nin karakteristik davranışı tam olarak ne kristal nede sıvı yapıyı temsil etmemektedir. ÇDF, T_m sıcaklığında hem kristal hem de sıvı yapıyı bir arada barındıran düzeni temsil eden karakteristik davranış sergilemektedir. Bu durum herhangi bir sistemin erime noktasında sahip olacağı yapısal düzenle uyum içerisindedir. Her bir NP için T_m sıcaklığının hemen üzerindeki sıcaklık değerinde ÇDF tam anlamıyla sıvı faz karakteristik davranışı sergilemektedir.



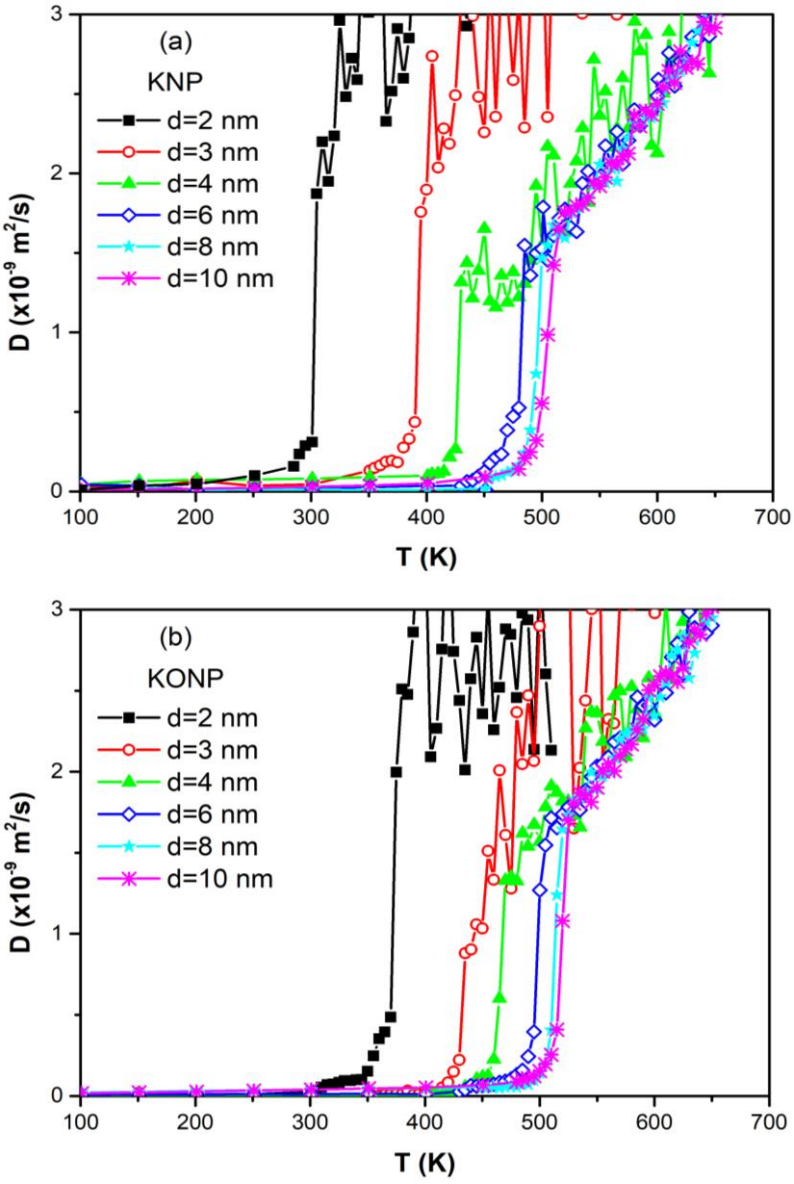
Şekil 4.6. Isıtma boyunca farklı sıcaklıklarda Pb KNP için ÇDF fonksiyonu.



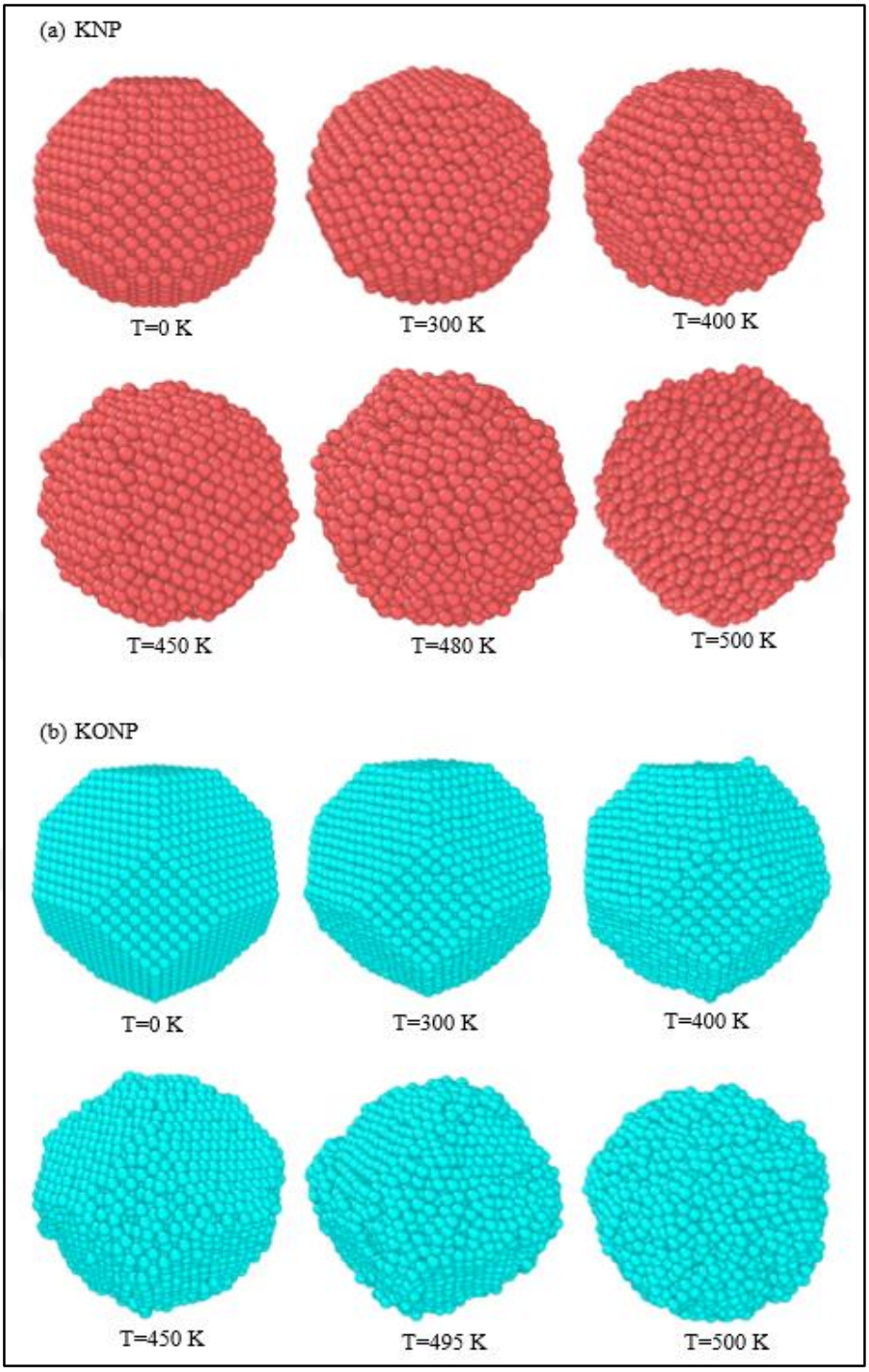
Şekil 4.7. Isıtma boyunca farklı sıcaklıklarda Pb KONP için ÇDF fonksiyonu.

Atomik mobilitenin bir göstergesi olan difüzyon katsayısı bir sistemin farklı faz durumları için farklı değerler gösterebilir. Bu nedenle difüzyon katsayısı bir sistemin ısıtma süresince gözlemlenecek birinci derece faz geçişini tanımlamak için kullanılan önemli dinamik büyüklüklerden birisidir. Bu bağlamda, Şekil 4.8'de KNP ve KONP için 2 ile 10 nm arasında değişen farklı ebatlara (veya çaplara) sahip NP' lerin difüzyon katsayıları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Şekil 4.8'den görüleceği üzere herbir NP için T_m' den daha düşük sıcaklıklarda difüzyon eğrisinin eğimi hemen hemen sıfır iken sıcaklık T_m değerine ulaştığında difüzyon eğrisinin eğiminde anormal bir artış gözlenmektedir. Difüzyon değerlerinde gözlenen bu anormal artış NP' nin katı fazdan

sıvı faza geçiş yaptığını ifade eder. T_m' den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça difüzyon katsayısında genel olarak bir artış söz konusudur. Her iki NP türünde de bu artış, 6 nm, 8 nm ve 10 nm çapa sahip NP' lerde daha kararlı bir şekilde sıcaklıkla nerdeyse lineer bir davranış sergilerken 2 nm, 3 nm ve 4 nm çapa sahip NP' lerde daha kararsız bir şekilde artış eğilimindedir. Hem KNP hemde KONP için difüzyon katsayısı parçacığın ebadına (veya çapı) bağlı olarak değişmektedir. Atomik mobilite küçük ebada sahip NP de daha düşük sıcaklıklarda meydana gelirken parçacığın ebadı artıkça daha büyük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.



Şekil 4.8. Pb (a) KNP (b) KONP için difüzyon katsayının sıcaklığa bağlı değişimi.

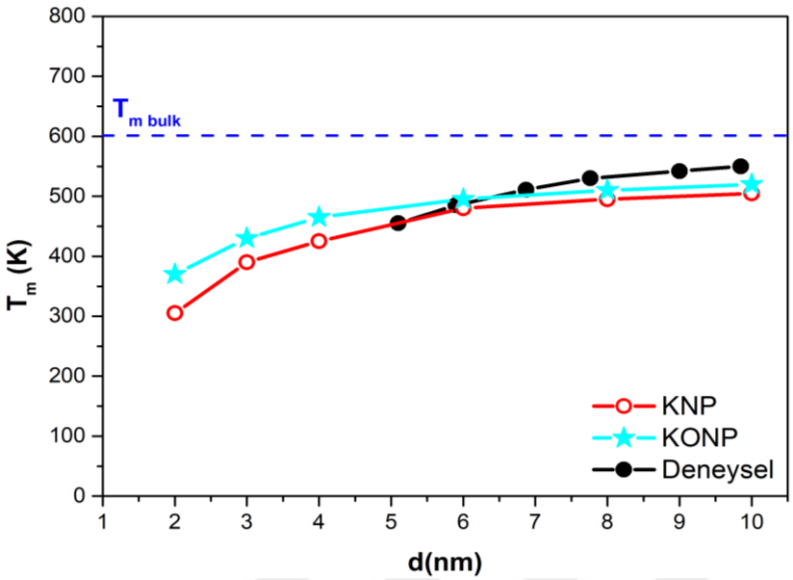


Şekil 4.9. *d*=6 nm çapa sahip Pb (a) KNP ve (b) KONP için atomik konfigürasyonun farklı sıcaklıklardaki anlık MD benzetişim görüntüleri.

Erime süreci boyunca bir NP' nin atomik konfigürasyonunun anlık MD benzetişim görüntüleri erime olayı hakkında derinlemesine bir bilgi verebilir. Örnek olarak, 6 nm çapa sahip KNP ve KONP için faklı sıcaklıklarda MD benzetişim görüntüleri perspektif olarak Şekil 4.9'da gösterilmektedir. T=0 K' deki ilk görüntüler, Şekil 4.9a'da

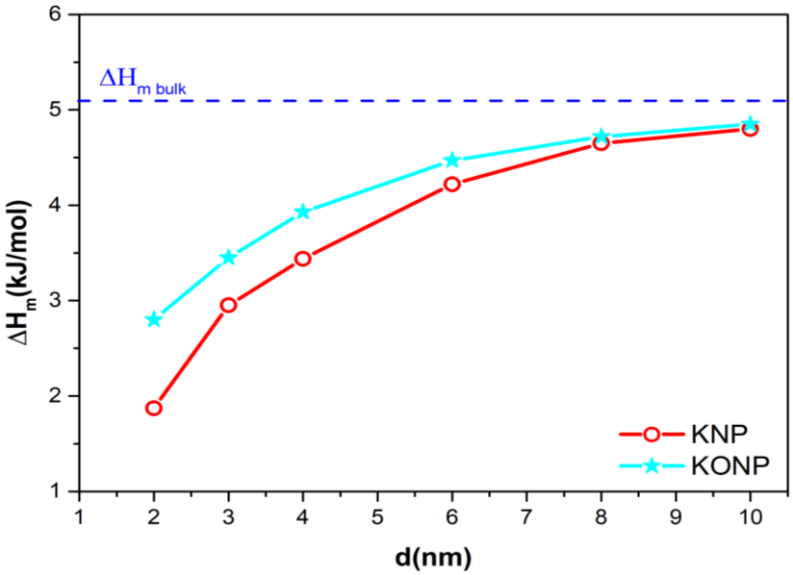
küresel ve Şekil 4.9b'de kesik octahedron geometriye sahip NP' lerin ideal bir fcc kristal örgü düzeninde olduğunu açıkça göstermektedir. T=300' de, hem KNP hemde KONP yi oluşturan atomlar başlangıçtaki konumlarını korumakla birlikte denge noktaları etrafında titreşim hareketi yapmaktadır. Sıcaklık T=400 K çıkarıldığında NP' lerin yüzeylerindeki atomik konfigürasyon ideal kristal örgü düzenininden sapmaya ve hatta NP' nin kenar kısımlarında bulunan atomlar bulundukları kristal yapıdaki örgü noktalarından ayrılmaya başlamaktadır. NP' nin kenar kısımlarında konumlanmış atomlar yüzey bölgelerde bulunan atomlara göre daha az komşu atom sayılarına sahiptir. Bu nedenle, bu atomları örgü noktasında durmasını sağlayan metalik bağlar diğer yüzey atomlarına göre daha erken kırılır. T=450 K' de her iki NP türünde de bu bozulma parçacığın kenar kısımlarında daha da derinleşirken yüzey kısımlarında az da olsa kristal düzeni barındıran atomik düzen mevcuttur. Her bir parçacık T_m sıcaklığına geldiğinde NP' nin yüzey bölgesindeki atomlar rastgele düzenlenmiş sıvı benzeri yapılar oluşturmaya başlamıştır. Hem KNP hemde KONP' deki atomik konfigürasyon erime sıcaklığının üzerindeki 500 K sıcaklıkta tamamen sıvı yapı düzenindedir.

KNP ve KONP için potansiyel enerji ve ısı kapasitesi gibi termodinamik büyükler ile ÇDF ve difüzyon katsayısı gibi yapısal ve dinamik özelliklerden tahmin edilen erime sıcaklıkları parçacık ebadına (veya çapına) bağlı olarak ve yığın (bulk) sistemin erime sıcaklığı ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10'da verilmektedir. Her bir NP türü için parçacığın ebadı artıkça erime sıcaklığı artmaktadır. Tüm NP' lerin erime sıcaklığı yığın (bulk) erime sıcaklığından daha düşüktür. Praçacığın ebadına bağlı olarak NP' lerin erime sıcaklığındaki değişim hızı yaklaşık 6 nm çapına kadar daha büyük iken 6 nm' lik çaptan sonra daha küçüktür. Hatta erime sıcaklığı 6 nm' den sonra parçacık ebadı ile hemen hemen lineer bir artış göstermektedir. NP' lerin erime sıcaklığı parçacık ebadına bağlı olduğu kadar parçacığın şekline de bağlıdır. Şekil 4.10'dan görüldüğü üzere KONP' lerin erime noktaları her bir çap değerinde KNP' lerin erime noktalarından daha yüksektir. Ayrıca, Şekil 4.10'da MD benzetişinden elde edilen erime sıcaklıkları küresel geometrili nanoparçacıklar için deneysel teknikler ile elde edilen sonuçlar (Nanda, 2009) ile karşılaştırılmaktadır. Bu karşılaştırmadan da görüleceği üzere MD sonuçları deneysel veriler ile iyi bir uyum içerisindedir. Bu uyum MD benzetişim hesaplamalarının güvenirliğini bir kez daha doğrulamaktadır.

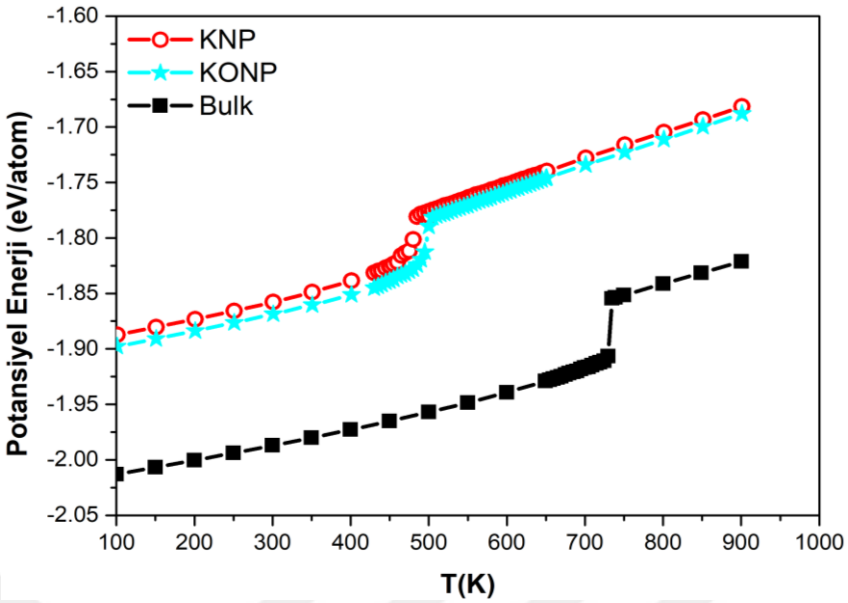


Şekil 4.10. Pb KNP ve KONP için erime sıcaklığının parçacık ebadına bağlı değişimi.

KNP ve KONP için MD benzetişiminden elde edilen ΔH_m' nin parçacık ebadına bağlı değişimi Şekil 4.11'de verilmektedir. Her iki parçacık türü içinde ΔH_m parçacık ebadı artıkça artmaktadır. Tüm NP' lerin ΔH_m yığınınkinden (bulk) daha küçüktür. Ayrıca, tüm parçacık ebatlarında KONP' nin erime entalpisi KNP' ninkinden daha büyüktür. Erime sıcaklığında olduğu gibi, ΔH_m hem parçacığın ebadına hem de şekline bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 4.11. Pb KNP ve KONP için erime entalpisinin parçacık ebadına bağlı değişimi.



Şekil 4.12. *d*=6 nm parçacık ebadına sahip Pb KNP ve KONP için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi.

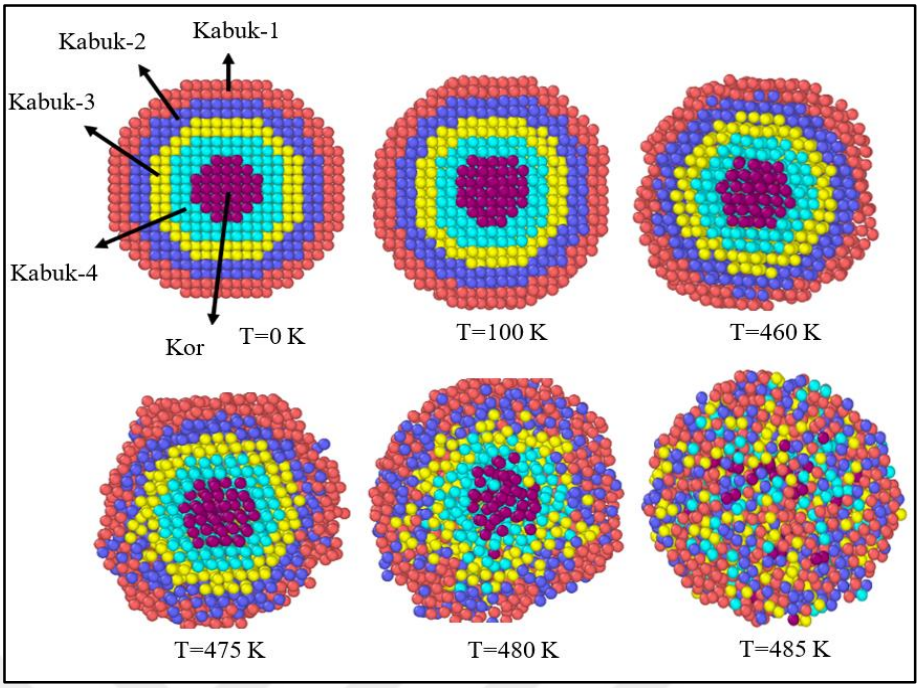
Şekil 4.12'de 6 nm' lik çapa sahip KNP ve KONP için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi yığınınkiyle (bulk) karşılaştırılmaktadır. Bu karşılaştırmadan görüleceği üzere yığının (bulk) potansiyel enerjisi her iki NP türününkinden daha düşüktür. NP' ler sahip oldukları yüzey atomlarından dolayı yüksek yüzey enerjilerine sahiptir. Bu durum NP' lerin potansiyel enerjilerinin yığınınkinden daha yüksek çıkmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, her iki parçacık türü aynı parçacık çapına sahip olmasına rağmen tüm sıcaklık değerlerinde KNP' nin potansiyel enerjisi KONP' den daha büyüktür. Potansiyel enerjide gözlenen bu fark NP' lerin sahip oldukları geometrilerden kaynaklanan yüzey etkilerinden dolayıdır.

Sonuç olarak, Pb NP' lerin termal, yapısal ve dinamik özellikleri parçacığın ebadına bağlı olarak değişmektedir. Bu değişim parçacığın çapı $d \leq 6$ nm iken daha dramatik olurken $d > 6$ nm için daha lineer olmaktadır. Ayrıca, bu özellikler parçacığın ebadındaki kadar olmasa da parçacığın şekline (yani geometrisine) bağlı olarak da değişmektedir.

Pb Nanoparçacıklarının Erime Mekanizması

Metalik Pb NP' lerin erime mekanizması hakkında bilgi sağlamanın en iyi yolu erime süreci boyunca nanoparçacığı oluşturan atomların atomik mobilitelerini izlemektir. Bu bağlamda, model bir küresel nanoparçacık en dış kısmından başlanarak her birinin kalınlığı örgü sabiti kadar olan dört küresel kabuk ile bu kabukların dışında kalan atomlar

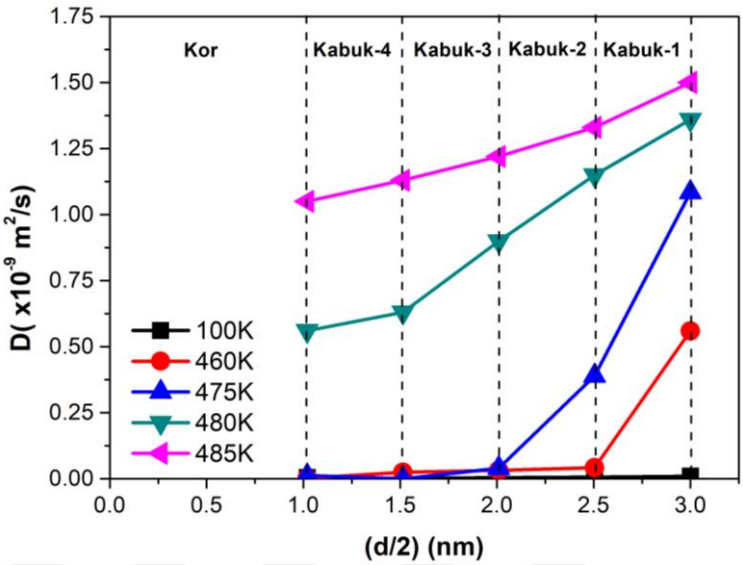
kor olmak üzere beş farklı bölgeye ayrıldı. Şekil 4.13'de gösterilen model nanoparçacık için bu bölgeler parçacığın en dışından başlayarak sırasıyla Kabuk-1, Kabuk-2, Kabuk-3, Kabuk-4 ve Kor isminde etiketlendirildi. Böylece her bir bölge için atomik konfigürasyonun anlık MD benzetişim görüntüleri ve atomik mobilitenin bir ölçütü olan difüzyon katsayısının sıcaklık ile nasıl değiştiği ayrıntılı bir şekilde analiz edilerek NP' nin erime fenomeni hakkında ayrıntılı bilgi elde edilebilir. İlk olarak, erime mekanizmasını görselleştirme için Şekil 4.13'de 6 nm çapa (ebat) sahip KNP' nin farklı sıcaklıklardaki x-y düzlem kesitinden alınmış MD benzetişim görüntüleri verilmektedir. Bu anlık görüntüler NP sisteminin ön-erime (pre-melting) diye de adlandırılan yüzey erimesi yapıp yapmadığına dair bilgi sağlayabilir. İlk anlık görüntü, KNP' nin başlangıç konfigürasyonunun T=0 K' de ideal bir fcc kristal örgüye sahip olduğunu göstermektedir. Sıcaklık T=100 K' ye yükseldiğinde, atomlar başlangıç konumlarını korurlar ve yalnızca bulundukları konumların etrafında titreşirler. T=460 K' de, Kabuk-1 bölgesinde bulunan atomlar metalik bağların kırılması ile bulundukları örgü noktalarını terk etmeye başlar ve rastgele düzenlenmiş sıvı benzeri bir kabuk ortaya çıkar, yani Kabuk-1 eriyerek KNP için yüzey erimesi bu sıcaklıkta başlamaktadır. Diğer bölgelerdeki atomlar artan sıcaklıkla bulundukları konum etrafında daha kuvvetli titreşim hareketi yapsalar bile halen kristal düzenlerini korumaktadır. T=475 K' de, Kabuk-2'de bulanan atomlar Kabuk-1'dekiler gibi bulundukları konumları terk ederek rastgele hareket etmeye başlamaktadır. Kabuk-1'deki atomlar Kabuk-2 bölgesine difüze olurken Kabuk-2'deki atomlarda Kabuk-1 bölgesine difüze olmaktadır. Böylece KNP de ortaya çıkan yüzey erimesi bu sıcaklıkta Kabuk-2' nin erimesi ile birlikte parçacığın iç kısmına doğru ilerleyerek oluşan sıvı kabuğun kalınlığı artmıştır. Öte yandan, diğer üç bölgede ise atomlar halen kristal düzenlerini mümkün mertebe korumaktadır. Sıcaklık KNP' nin erime noktasına (T=480 K) ulaştığında ise hemen hemen bütün bölgelerdeki atomlar bulundukları konumları terk ederek rastgele hareket halinde olmasına rağmen parçacığın kor bölgesinde hala lokal olarak da olsa küçük kristal düzenler söz konusudur. Bu davranış, erime noktasında bulunan bir sistemin hem katı hem de sıvı benzeri yapıları bir arada bulundurması gerektiği olgusuyla uyum içerisindedir. T=485 K' de tüm atomlar rastgele olarak tamamen karışmış durumdadır. Bu durum KNP' nin bu sıcaklık değerinde tamamen sıvı fazda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda *d*=6 nm çapa sahip Pb KNP için atomik konumların x-y düzlem kesitli MD benzetişim görüntüleri.

Şekil 4.14, 6 nm çapa sahip KNP' nin Kabuk-1, Kabuk-2, Kabuk-3, Kabuk-4 ve Kor bölgeleri için farklı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayının parçacığın merkezinden radyal doğrultudaki mesafenin bir fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir. Şekil 4.14'den görüldüğü gibi, T=100 K' de tüm kabuk ve kor bölgedeki atomlar için difüzyon katsayısı hemen hemen sıfırdır. Bu sonuç KNP' yi oluşturan tüm atomların başlangıç konumlarını muhafaza ettiğini söylemektedir. Sıcaklık T=460 K olduğunda Kabuk-1' deki atomlar kabuk içerisinde bir mobilite kazanırken diğer bölgelerdeki atomlar başlangıç konumlarını korumaya devam etmektedir. T=475 K' de, Kabuk-1' de difüze olmuş atomlara ek olarak Kabuk-2' de bulunan atomlarda difüze olmaya başlamıştır. Erime sıcaklığı T=480 K' de tüm bölgelerdeki atomlar difüze olmaya başlamakla birlikte Kor bölgesindeki atomlar dış kabuk bölgelerine göre daha düşük difüzyon katsayısı değerine sahiptir. Bu durum erime sıcaklığında parçacığın kor bölgesindeki yerel ölçekte hala kristal benzeri yapıların olduğuna işaret etmektedir. Bu sonuçlar anlık MD benzetişim görüntülerini destekler niteliktedir. Sonuç olarak, Pb KNP' nin erime mekanizması iki aşamada gerçekleşir. İlk olarak, artan sıcaklık daha yüksek atomik hareketliliğe neden olur ve NP' nin dış bölgesinde sıvı benzeri bir kabuk oluşur. Dış bölgede oluşan sıvı benzeri kabuğun kalınlığı sıcaklık arttıkça artar. Fakat sıvı kabuk iki kabuk kalınlığı kadar geliştikten sonra daha fazla nanoparçacığın merkezine

ilerlememektedir. Son olarak, NP' nin sıvı kabuğun dışında kalan kısmı erime sıcaklığında homojen bir şekilde erir.



Şekil 4.14. *d*=6 nm çapa sahip Pb KNP için Kabuk-1, Kabuk-2, Kabuk-3, Kabuk-4 ve Kor bölgelerindeki atomlar için farklı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayısı.

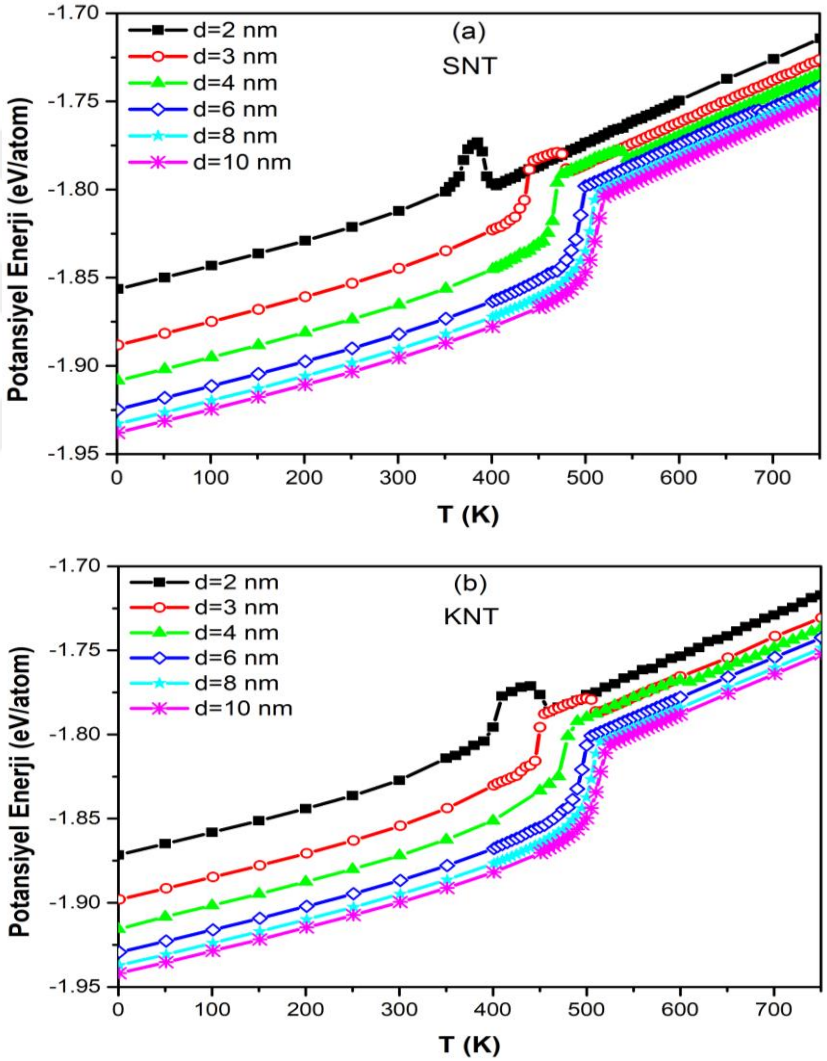
4.3. Metalik Kurşun Nanotellerin Benzetişimi

Bu tezde, 1-D nano-yapı olarak sırasıyla silindirik ve kare kesitli geometrilere sahip NT ile çalışıldı. MD benzetişiminde kullanılan tüm model NT' lerin atom sayısı ve ebat bilgileri bir önceki bölümdeki Çizelge 3.3'de verilmektedir. Bir NT' nin erime süreci üzerinde telin ebat ve şekil etkilerini gözlemlemenin en temel yolu sistemin termal, yapısal ve dinamik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini analiz etmektir.

Pb Nanotelin termal, yapısal ve dinamik özellikleri üzerinde ebat ve şekil etkisi

MD benzetişiminde Pb NT için erime noktası NP' de olduğu gibi, atom başına potansiyel enerji ve ısı sığası gibi termal büyüklüklerin sıcaklığa bağlı değişim eğrilerinin karakteristik davranışlarından tahmin edildi. Pb SNT ve KNT için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.15'de gösterilmektedir. Şekilden de görüleceği üzere, aynı sıcaklıkta (örneğin T=100 K) her iki NT türü için telin ebadı azaldıkça potansiyel enerji artmaktadır. Bu artışın nedeni NT oluşturan yüzey atomlarının hacim atomlarına oranında meydana gelen değişiminden kaynaklanmaktadır. Bu oran telin ebadı azaldıkça NT' nin yüzey enerjisinde bir artışa sebep olur bu durumda sistemin potansiyel enerjisinin artmasına neden olur. Her bir NT için potansiyel enerji erime noktasına kadar artan sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır. NP' de olduğu gibi, erime noktasında potansiyel

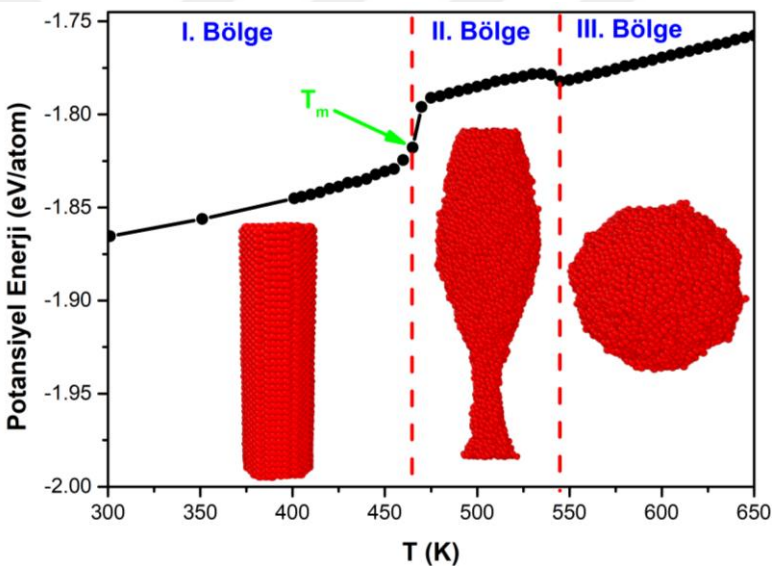
enerjide ani bir artış gözlenmektedir. Erime noktasından daha büyük sıcaklıklarda 2 nm, 3 nm, 4 nm ve 6 nm çapa sahip SNT ile 2 nm, 3 nm ve 4 nm kare kesit uzunluğuna sahip KNT için potansiyel enerjide ani bir azalma meydana gelmektedir. Potansiyel enerjide gözlenen bu düşüş telin ebadına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Telin ebadı artıkça bu düşüşün meydana geldiği sıcaklık değeri artmaktadır. Bununla birlikte 8 nm ve 10 nm çapa sahip SNT ile 6 nm, 8 nm ve 10 nm kare kesit uzunluğuna sahip KNT için erime noktasından sonraki sıcaklıklarda potansiyel enerji artan sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır.



Şekil 4.15. Pb (a) SNT ve (b) KNT için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Erime noktasından sonra, küçük ebada sahip NT' lerin potansiyel enerjilerinde meydana gelen ani düşüşün sebebini açıklayabilmek için Şekil 4.16'da 4 nm çapa sahip SNT için potansiyel enerji eğrisinin sıcaklığa bağlı değişimi verilmektedir. Burada enerji

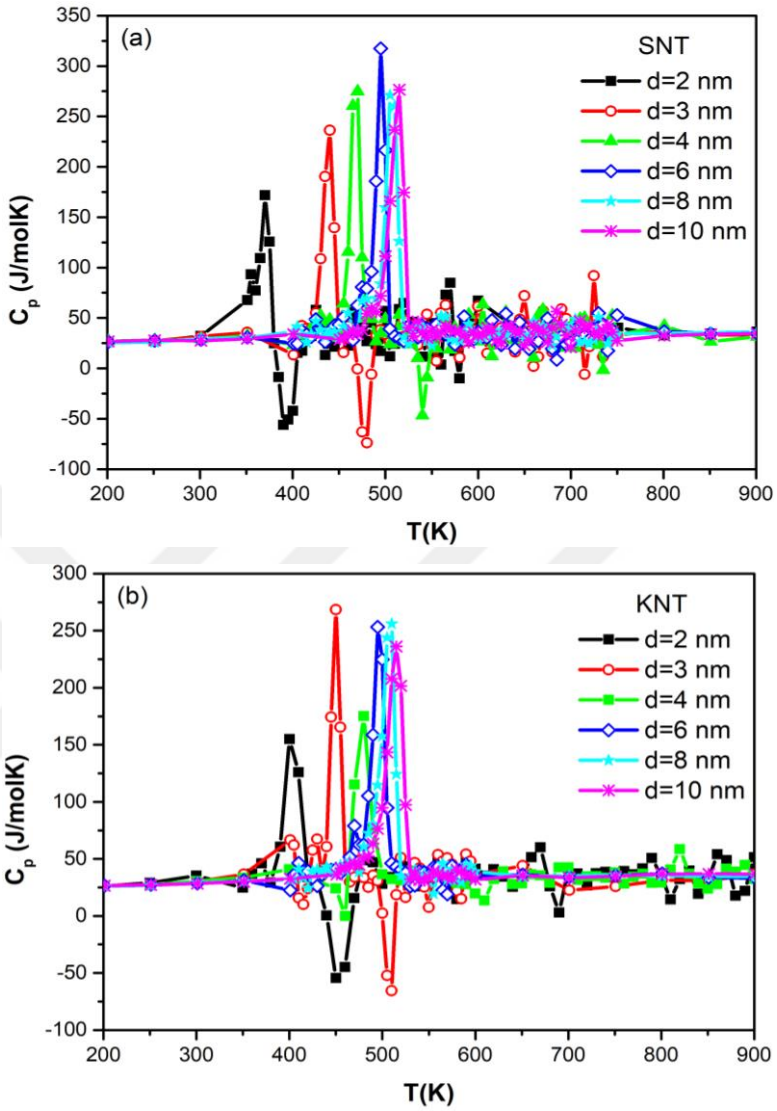
eğrisi sergilediği karakteristik davranışa göre üç farklı bölgeye (300-465 K arası I. Bölge, 465-545 K arası II. Bölge ve 545-650 K arası III. Bölge) ayrıldı ve her bir bölge için NT' nin MD benzetişim görüntüsü ek olarak gösterilmektedir. I. Bölgede enerji eğrisi erime noktasına kadar sıcaklıkla lineer bir değişim göstermekte olup MD benzetişim görüntüsü NT' nin katı faz formunda olduğunu göstermektedir. II. Bölgede enerji eğrisi 465-545 K arasında lineer davranmaktadır. Bu bölgede NT sıvı faz formunda olup telin orta bölgesi civarında bir boyun meydana gelmektedir. Bu boyunun kalınlığı artan sıcaklıkla azalmaktadır (bakınız Şekil 4.21 (a)). III. Bölgenin başlangıç sıcaklığı 545 K' de bu boyun kırılarak nanotel nanoparçacık formuna dönüşür. Bu dönüşümden dolayı enerji eğrisinde ani düşüş meydana gelir. Ayrıca, III. Bölgede enerji eğrisi artan sıcaklıkla lineer değişmektedir.



Şekil 4.16. *d*=4 nm çapa sahip Pb SNT için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 4.17'de sırasıyla SNT ve KNT için sabit basınçlı ısı sığası C_p' nin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. Her bir NT için C_p eğrisinin eğimi erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda düzdür ve sistem erime noktasına ulaştığında ısı kapasitesinde hızlı bir artış meydana gelir ve yoğun dar bir tepe noktası bulunur. Bu pikin konumu aynı zamanda kalorik eğride ani bir sıçramanın gözlendiği sıcaklığa da karşılık gelir. Ayrıca, erime noktasından sonra C_p eğrisinde ani bir azalma gerçekleşmektedir. Bu ani düşüşün gözlemlendiği sıcaklık, daha önce enerji eğrisinden belirlenen, nanotelin nanoparçacığa dönüştüğü sıcaklığa karşılık gelir. Düşük sıcaklıklara doğru C_p neredeyse lineer olarak

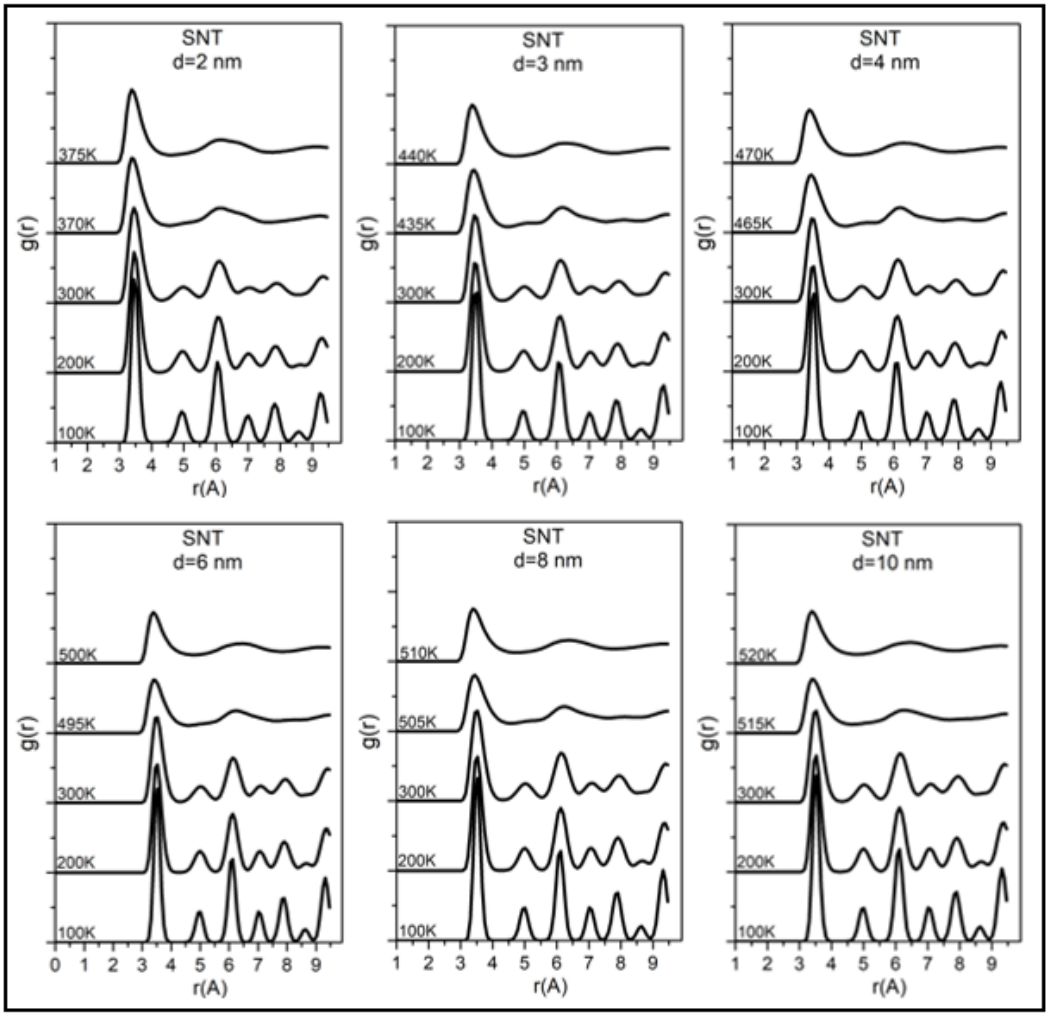
azalmaktadır ve NP' de olduğu gibi her bir NT için Dulong-Petit değerini ($C_p \approx 25$ J/molK) alma eğilimindedir.



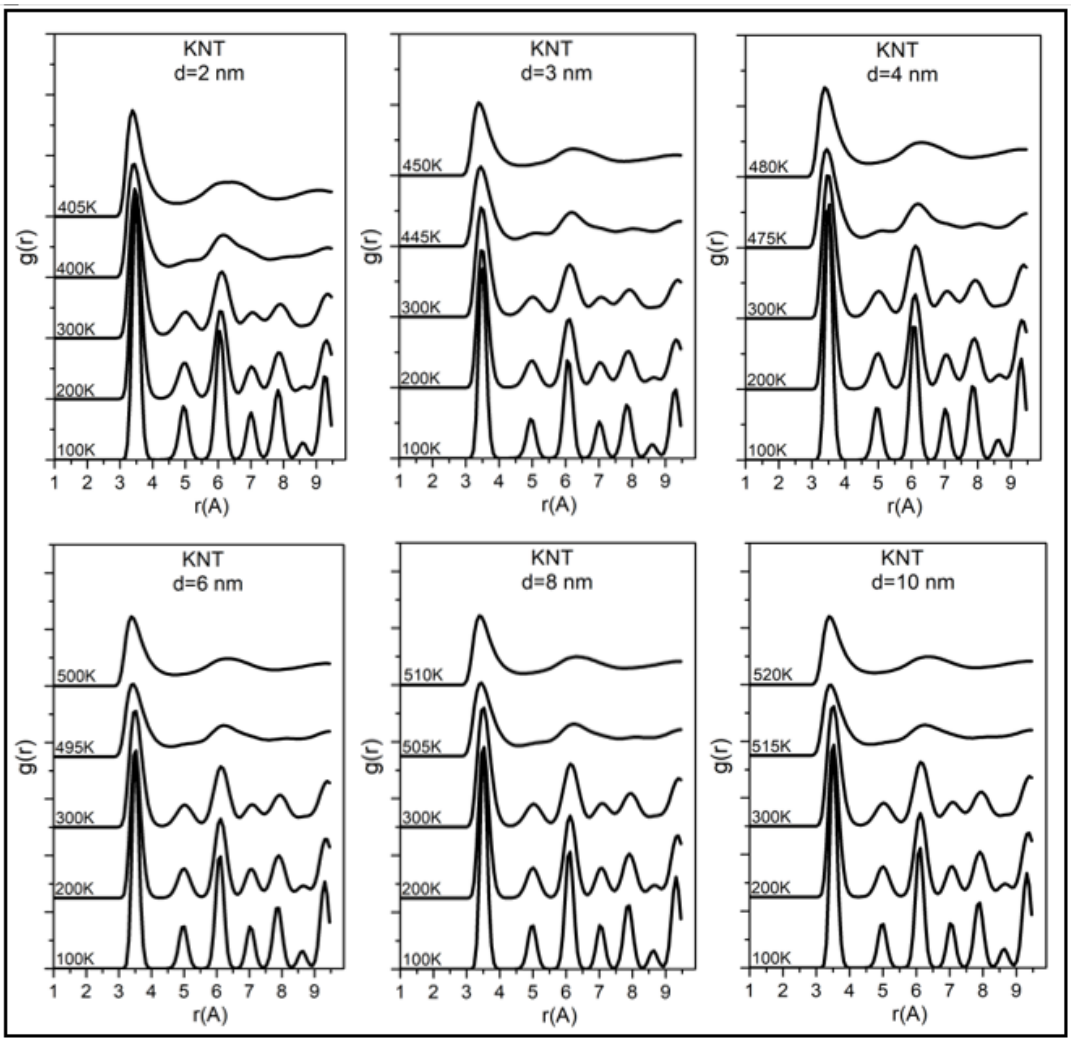
Şekil 4.17. Pb (a) SNT ve (b) KNT için ısı sığası C_p' nin sıcaklığa bağlı değişimi.

Ebatları 2 ile 10 nm aralığında değişen SNT ve KNT' ler için farklı sıcaklıklarda MD benzetişimden hesaplanan ÇDF fonksiyonları sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmektedir. Her bir NT için 100 K' de verilen ÇDF keskin ve dar piklere sahiptir. NP' de olduğu gibi, NT içinde ÇDF' nin tepe konumları bakımından fcc kristal örgü düzeni sergilemektedir. Tüm NT' lerde sıcaklık arttıkça, en yakın komşu bağ uzunlukları hemen hemen değişmeden kalırken ÇDF' nin pik noktalarının genlikleri daha sığ ve geniş hale gelmektedir. Her bir NT erime noktası civarına kadar sahip olduğu fcc kristal yapısını koruma eğilimindedir. Tüm NT' ler için ÇDF T_m sıcaklığında hem kristal hem de sıvı

yapıyı bir arada barındıran düzeni temsil eden karakteristik davranış sergilemektedir. Her bir NT için T_m sıcaklığının hemen üzerindeki sıcaklık değerinde ÇDF' nin göstermiş olduğu karakteristik davranış sistemin sıvı faza geçtiğini göstermektedir.



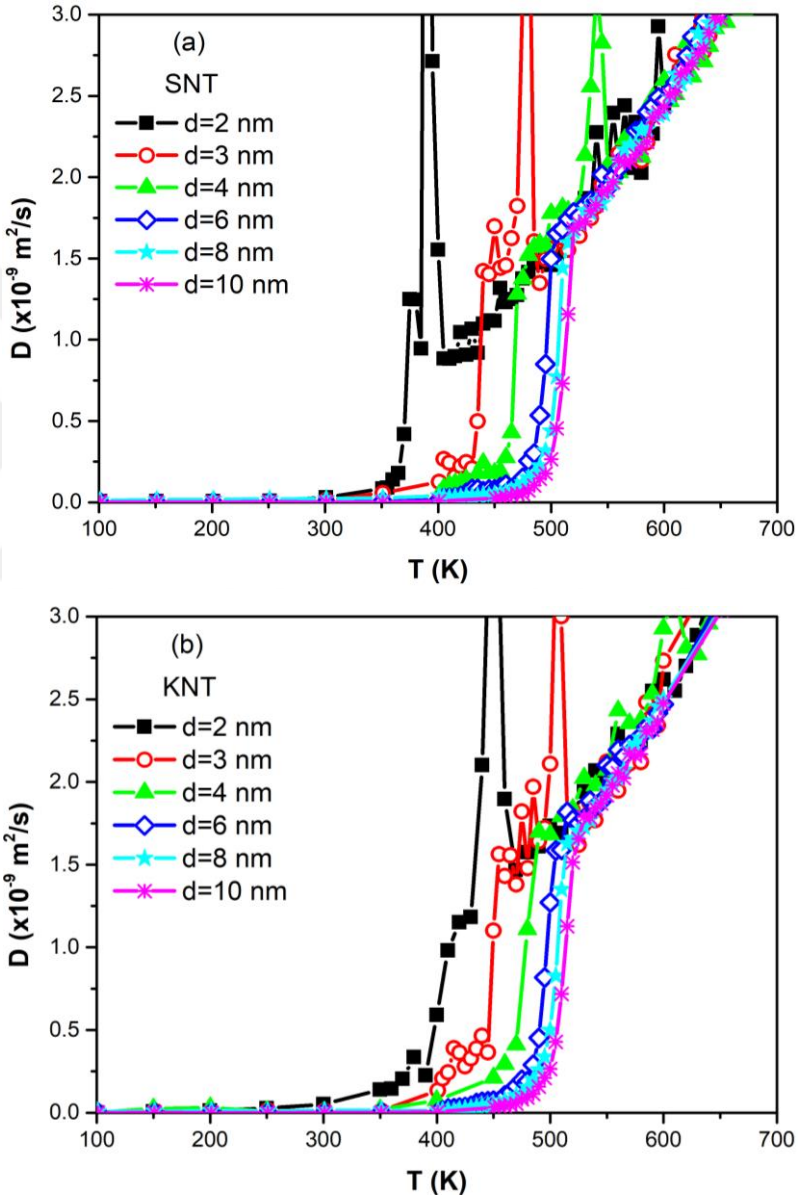
Şekil 4.18. Isıtma süresince farklı sıcaklıklarda Pb SNT için ÇDF fonksiyonu.



Şekil 4.19. Isıtma süresince farklı sıcaklıklarda Pb KNT için ÇDF fonksiyonu.

Bir sistemin dinamik davranışının göstergesi olan difüzyon katsayısı NP' de olduğu gibi, NT içinde faz geçişini belirmede kullanılan etkin bir parametredir. Bu bağlamda, Şekil 4.20'de Pb SNT ve KNT için 2 ile 10 nm arasında değişen farklı çap veya kare yanal uzunluğuna sahip NT' lerin difüzyon katsayıları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Tüm NT için düşük sıcaklıklarda difüzyon katsayısının değeri hemen hemen sıfır iken T_m yakın sıcaklıklarda sıfır civarında salınımlar yapmaktadır. Bu salınımlar enerji eğrisinde T_m civarında gözlenen lineerlikten sapmaların nedenini açıklamakla beraber NT' lerin bir yüzey erimesi gerçekleştirdiğinin bir işaretidir. Tüm NT için difüzyon katsayısı erime noktasında ani bir artış sergiler, bu durum sistemdeki atomların örgü noktalarından ayrıldığını gösterir ve bir sıvıda olduğu gibi serbestçe hareket ettiklerini ifade etmektedir. Ayrıca, erime noktasından daha büyük sıcaklıklarda 2 nm, 3 nm, 4 nm ve 6 nm çapa sahip SNT ile 2 nm, 3 nm ve 4 nm kare kesit uzunluğuna

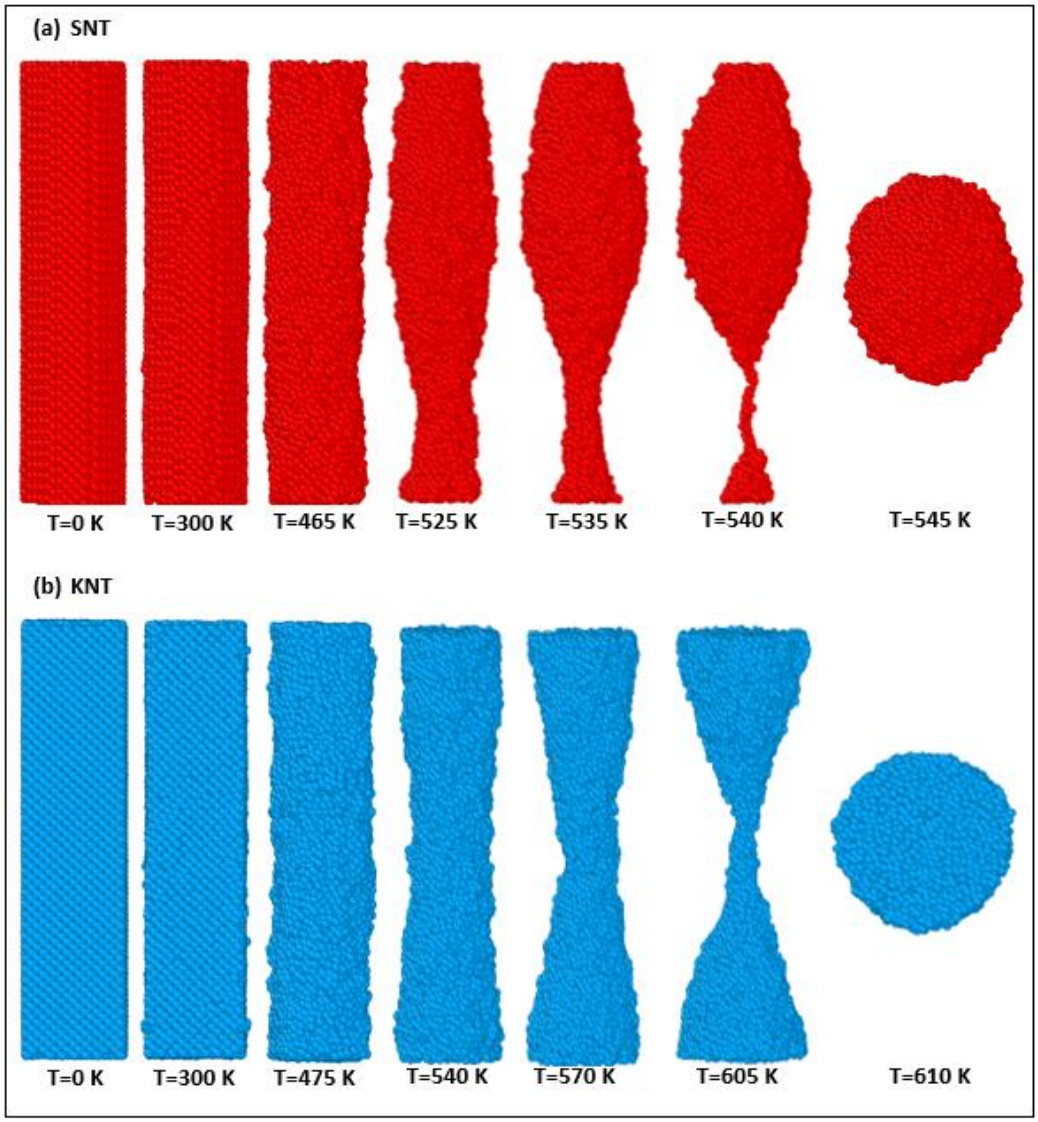
sahip KNT için difüzyon katsayısında ani bir azalma gerçekleşmektedir. Bu ani düşüşün meydana geldiği sıcaklık termal özelliklerde gözlemlendiği gibi nanotelin nanoparçacığa dönüştüğü sıcaklığa karşılık gelmektedir. Hem SNT hemde KNT için difüzyon katsayısı telin çapına veya kare kesit uzunluğuna (ebat) bağlı olarak değişmektedir. Atomik mobilite küçük ebada sahip NT' de daha düşük sıcaklıklarda meydana gelirken telin ebadı artıkça daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir.



Şekil 4.20. Pb (a) SNT (b) KNT için difüzyon katsayının sıcaklığa bağlı değişimi.

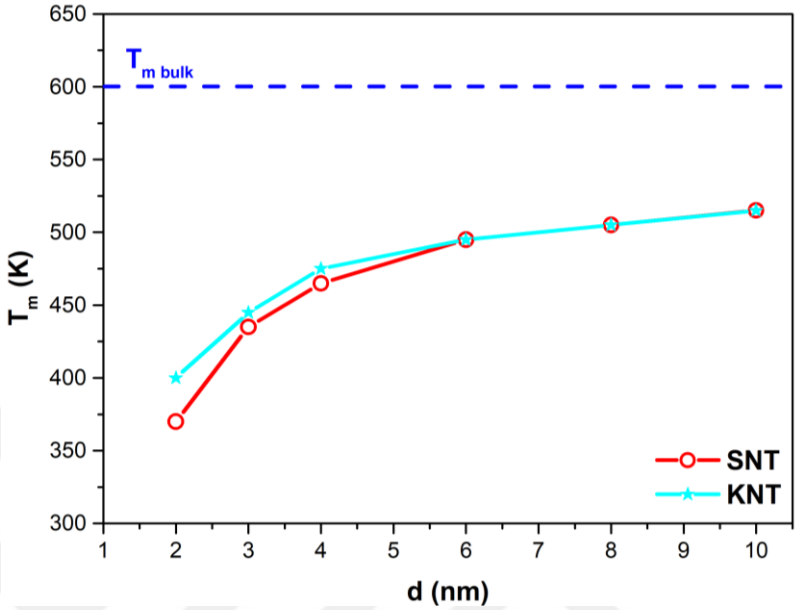
Erime süreci boyunca 4 nm çaplı SNT ve 4 nm kare kesit uzunluklu KNT için faklı sıcaklıklarda MD benzetişim görüntülerinin önden görünümü Şekil 4.21'de

sergilenmektedir. Her iki NT türü için atomik düzen T=0 K' de ideal fcc kristal örgü yapısındadır. Artan sıcaklıkla NT' lerin kenar ve yüzey bölgelerindeki atomlar eksik bağ yapılarından dolayı hacim bölgesinde bulunan atomlara göre daha çabuk atomik düzenlerini kaybetmektedir. T_m sıcaklığında her iki NT' nin atomik konfigürasyonu tamamen sıvı faz formundaki gibi rastgele dağılmış durumdadır. SNT için T=525 K ve KNT için T=540 K' de telin orta bölgesi civarında bir boyun ortaya çıkmaktadır. Bu boyunun kalınlığı artan sıcaklıkla azalmaktadır. SNT ve KNT sırasıyla T=545 K ve T=610 K' de incelen boynun kırılmasıyla KNP formuna dönüşmektedir.

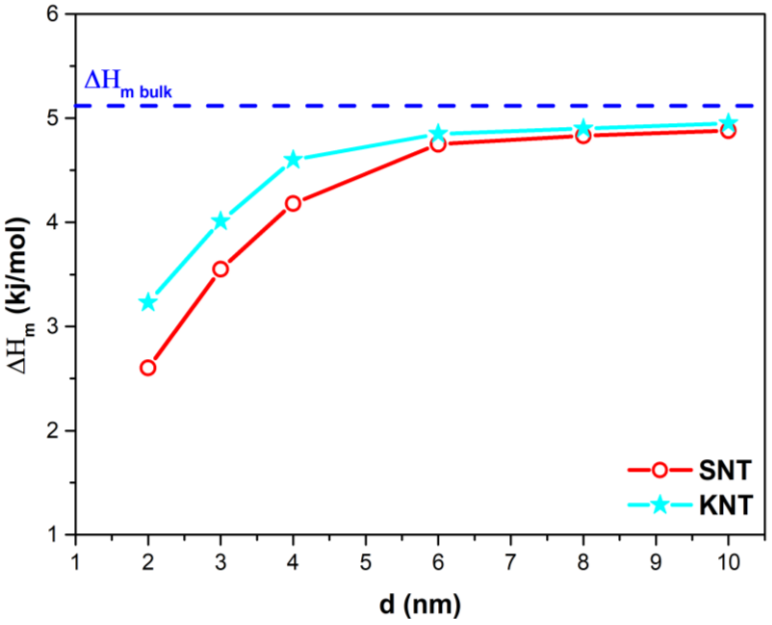


Şekil 4.21. Pb (a) 4 nm çaplı SNT ve (b) 4 nm kare kesit uzunluklu KNT için farklı sıcaklıklardaki anlık MD benzetişim görüntülerinin önden görünümü.

SNT ve KNT için kalorik eğrilerden, yapısal ve dinamik özelliklerin karakteistik davranışlarından tahmin edilen erime sıcaklıklarının telin çapının veya kare yanal uzunluğunun (ebat) bir fonksiyonu olarak Şekil 4.22'de gösterilmektedir.



Şekil 4.22. Pb SNT ve KNT için erime sıcaklığının telin ebadına bağlı değişimi.

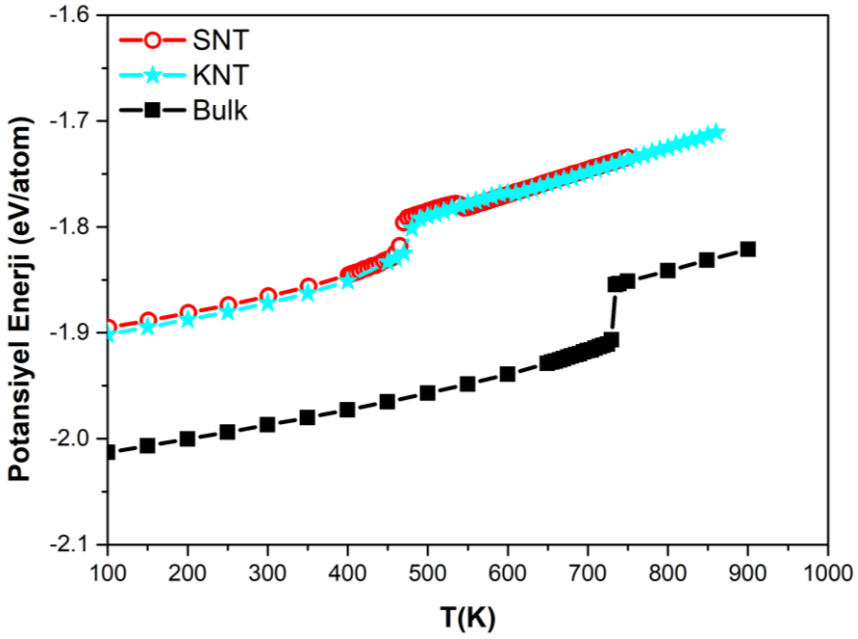


Şekil 4.23. Pb SNT ve KNT için erime entalpisinin telin ebadına bağlı değişimi.

Her iki NT türü için telin ebadı artıkça erime sıcaklığı artmaktadır. Tüm NT' lerin erime sıcaklığı yığın (bulk) erime sıcaklığından daha düşüktür. Telin ebadına bağlı olarak NT' lerin erime sıcaklığındaki değişim hızı yaklaşık olarak 6 nm çap veya kare yanal

uzunluğuna kadar daha büyük iken 6 nm' den sonra daha küçüktür. Ayrıca, NT' lerin erime sıcaklığı telin ebadına bağlı olduğu kadar telin şekline de bağlı olduğu Şekil 4.22'den açıkça görülmektedir. *d*=6 nm kadar KNT' lerin erime noktaları SNT' den daha yüksektir. Bununla birlikte, *d*=6 nm' den daha büyük ebatlarda ise her iki NT' nin erime noktaları hemen hemen aynıdır. SNT ve KNT için ΔH_m' nin telin ebadına bağlı değişimi Şekil 4.23'de gösterilmektedir. Her iki NT türü için ΔH_m telin ebadı artıkça artmaktadır. Tüm NT' lerin ΔH_m yığınınkinden (bulk) daha küçüktür. Ayrıca, tüm ebatlarda KNT' nin erime entalpisi SNT' ninkinden daha büyüktür.

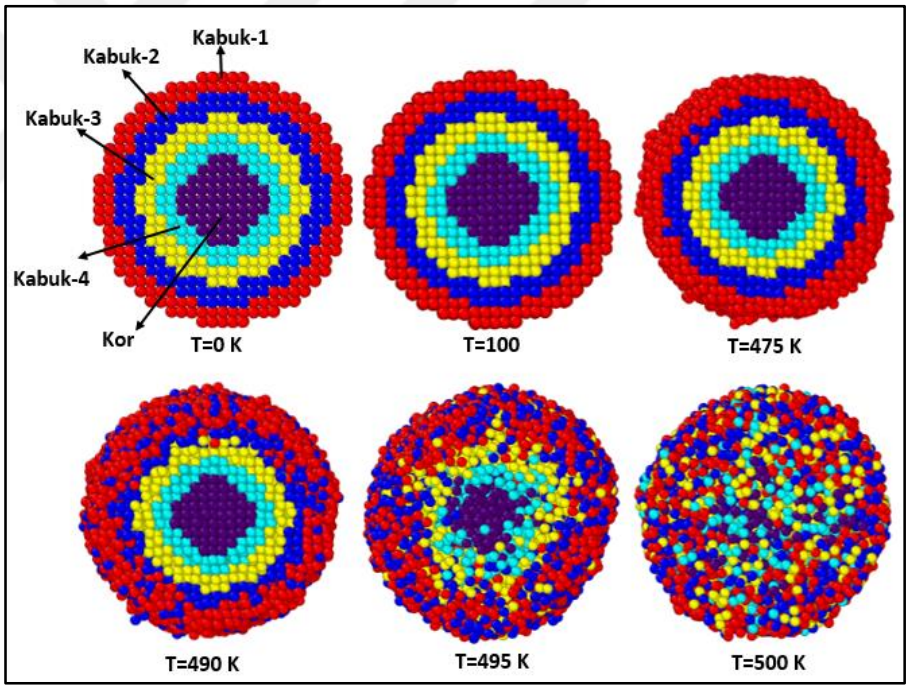
4 nm çaplı SNT ve 4 nm kare yanal uzunluklu KNT için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi yığınınkiyle (bulk) karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.24'de verilmektedir. Her iki NT' nin potansiyel enerjisi yığınınkinden (bulk) daha büyüktür. NP' ler de olduğu gibi NT' ler sahip oldukları yüzey atomlarından dolayı yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. Bu durum NT' lerin potansiyel enerjilerinin yığınınkinden daha yüksek çıkmasına sebep olur. Ayrıca, SNT' lerin potansiyel enerjisi KNT' lerinkinden daha büyüktür. Potansiyel enerjide gözlenen bu fark NT' lerin sahip oldukları geometrilerden kaynaklanan yüzey etkilerinden meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında, Pb NT' lerin termal, yapısal ve dinamik özellikleri telin ebadına bağlı olduğu kadar telin şekline de (yani geometrisine) bağlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.24. Pb *d*=4 nm çaplı SNP ve 4 nm kare kesit uzunluklu KNT için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Pb Nanotelin Erime Mekanizması

Metalik Pb NT' lerin erime mekanizması hakkında bilgi sağlamanın en iyi yolu nanoparçacıklarda olduğu gibi erime süreci boyunca nanoteli oluşturan atomların atomik hareketliliğini takip etmektir. Bu bağlamda, 6 nm çaplı silindirik nanotel en dış kısmından başlanarak her birinin kalınlığı örgü sabiti kadar olan dört silindirik kabuk ile bu kabukların dışında kalan atomlar kor olmak üzere beş farklı bölgeye ayrıldı. Şekil 4.25'de gösterilen model nanotel için bu bölgeler telin en dışından başlayarak sırasıyla Kabuk-1, Kabuk-2, Kabuk-3, Kabuk-4 ve Kor isminde etiketlendirildi. Böylece her bir silindirik kabuktaki atomlar MD benzetişimi boyunca izlenebilir ve atomik hareketliliğin bir ölçütü olan difüzyon katsayısı her bir kabuk için ayrı ayrı hesaplanabilir. Şekil 4.25'de 6 nm çapa sahip SNT' nin farklı sıcaklıklardaki x-y düzlem kesitinden alınmış MD benzetişim görüntüleri verilmektedir.

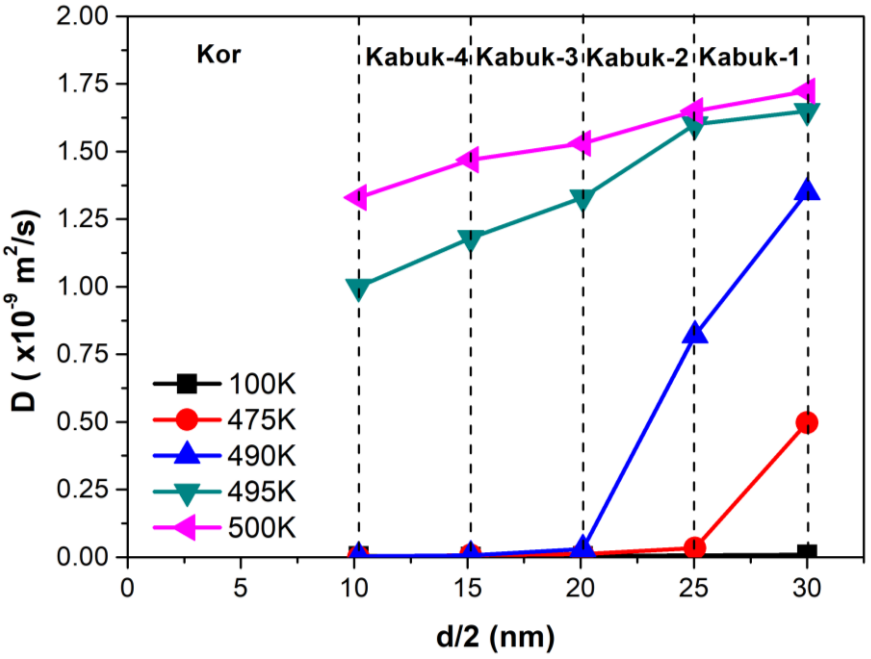


Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklarda *d*=6 nm çapa sahip Pb SNT için atomik konumların x-y düzlem kesitli MD benzetişim görüntüleri.

T=0 K' de her bir bölgedeki atomik konfigürasyon ideal fcc kristal örgü düzenindedir. Sıcaklık artışı ile birlikte atomlar bulundukları konumlarını muhafaza ederler ve konumları etrafında belirgin bir şekilde titreşim hareketi gerçekleştirirler. Sıcaklık T=475 K olduğunda en dış kabuk olan Kabuk-1' deki atomlar bulundukları konumları terk ederek sıvı fazda olduğu gibi rastgele hareket ederler. Bununla birlikte,

diğer bölgelerdeki atomlar kristal örgü düzenlerini korumaya devam etmektedir. Bu sıcaklıkta en dış kabuk erimeye başlamaktadır. Bu durum NT' nin yüzey erimesi yaptığının açık göstergesidir. T=490 K' de ise hem Kabuk-1 hem de Kabuk-2' deki atomlar sıvı benzeri hareket sergilemektedir. Kabuk-1' deki atomlar Kabuk-2 bölgesine difüze olurken Kabuk-2' deki atomlarda Kabuk-1 bölgesine difüze olmaktadır. Öte yandan, diğer üç bölgedeki atomlar ise halen kristal düzenlerini mümkün mertebe korumaktadır. Sıcaklık artışı ile yüzey erimesinden dolayı oluşan sıvı benzeri kabuğun kalınlığı sıcaklık artışıyla birlikte artmıştır. Yaklaşık olarak bu sıvı benzeri kabuğun kalınlığı $2a_o$ kadardır. Sıcaklık T=495 K olduğunda ise yığın (bulk) yapıda olduğu gibi NT homojen bir erime gerçekleştirir. T=500 K' de ise NT' yi oluşturan tüm atomlar sıvı yapıdaki gibi rastgele hareket etmektedirler. Atomik konfigürasyona göre bu sıcaklıkta NT tamamen sıvı fazdadır.

Şekil 4. 26'da 6 nm çapa sahip SNT için Kabuk-1, Kabuk-2, Kabuk-3, Kabuk-4 ve Kor bölgeleri için farklı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayısının telin yarıçapının bir fonksiyonu olarak değişimi sergilenmektedir.



Şekil 4.26. *d*=6 nm çapa sahip Pb SNT için Kabuk-1, Kabuk-2, Kabuk-3, Kabuk-4 ve Kor bölgelerindeki atomlar için farklı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayısı.

T=100 K' de tüm kabuk ve kor bölgedeki atomlar için difüzyon katsayısı sıfır civarındadır. Bu tüm bölgelerdeki atomların başlangıç konumlarını koruduğu anlamına

gelmektedir. T=475 K' de Kabuk-1' deki atomlar bir mobilite kazanırken diğer bölgelerdeki atomlar başlangıç konumlarını korumaya devam etmektedir. T=490 K' de, hem Kabuk-1 hem de Kabuk-2 bölgesindeki atomlar diğer bölgelerdeki atomlara göre daha yüksek difüzyon katsayısına sahiptirler. Bu durum Kabuk-1 ve Kabuk-2' deki atomik düzenin sıvı benzeri yapıda olduğunun açık bir işaretidir. T=495 K' de tüm bölgelerdeki atomların difüzyon katsayılarında ani bir artış söz konusudur. Bu artış sistemin homojen bir şekilde erimeye başladığını gösterir. Ayrıca, NT erime sıcaklığında Kor bölgesindeki atomlar dış kabuk bölgelerine göre daha düşük difüzyon katsayısı değerine sahiptir. Bu erime sıcaklığında parçacığın kor bölgesindeki yerel ölçekte hala kristal benzeri yapıların olduğuna işaret etmektedir. Bu sonuçlar, NT için MD benzetişim görüntülerinden tahmin edilen erime mekanizması davranışını desteklemektedir. Sonuç olarak, Pb NP' de olduğu gibi Pb NT' de erime iki aşamada gerçekleşir: ilk olarak telin yüzeyinde bir sıvı tabaka oluşur. Bu sıvı tabaka artan sıcaklıkla birlikte telin içine doğru yayılır. Sıvı tabaka belli bir kalınlığa ulaştıktan sonra ise tel homojen bir erime gerçekleştirir.

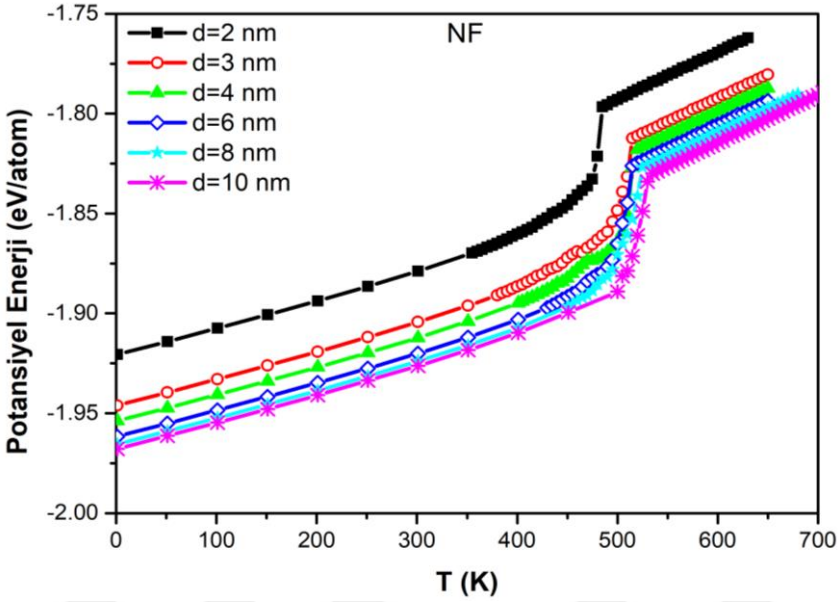
4.4. Metalik Kurşun Nanofilmlerin Benzetişimi

Bu tezde, 2-D nano-yapı olarak NF ile çalışıldı. MD benzetişiminde kullanılan tüm model NF' lerin atom sayısı ve ebat bilgileri bir önceki bölümde Çizelge 3.4'de verilmektedir. Bir NF' nin erime süreci üzerinde film kalınlığının etkisini gözlemlemek için sistemin termal, yapısal ve dinamik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmelidir.

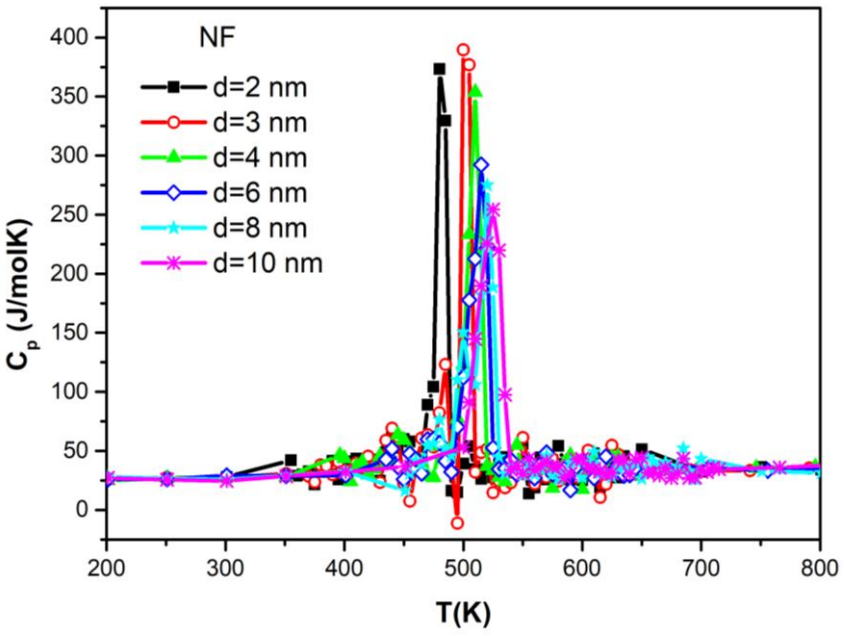
Pb Nanofilmin termal, yapısal ve dinamik özellikleri üzerinde ebat etkisi

Pb NF' ler için potansiyel enerji ve ısı sığası gibi termal büyüklüklerin sıcaklığa bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmektedir. Tüm NF' ler için potansiyel enerji erime noktasına kadar sıcaklıkla lineer artmaktadır. T_m sıcaklığında birinci dereceden faz geçişinden dolayı potansiyel enerjide ani bir artış gerçekleşir. Faz geçişinden sonra potansiyel enerji sıcaklıkla lineer artışına devam etmektedir. Ayrıca, potansiyel enerji telin kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Aynı sıcaklık değerinde (örneğin T=300 K' de) telin kalınlığı artıkça potansiyel enerji azalır. Potansiyel enerjide gözlenen bu karakteristik davranış NP ve NT' dekine benzerdir. Yani, NF' deki yüzey atomu/hacim atomu oranı telin kalınlığı azaldıkça artar. Bu oran ne kadar büyükse NF'

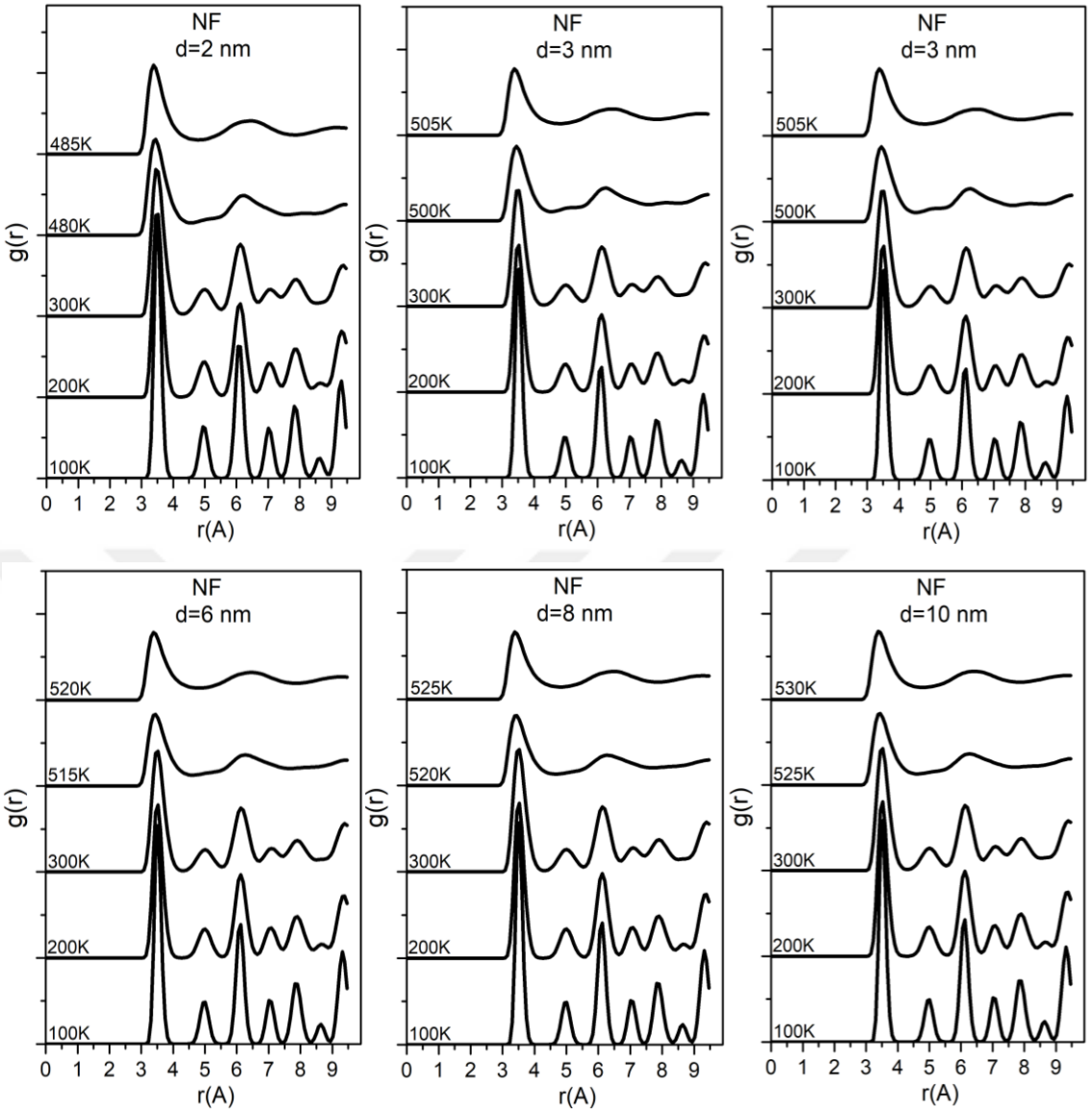
nin yüzey enerjisi o kadar büyük olmaktadır. Yüzey enerjinin artması potansiyel enerjide bir artışa neden olur. Her bir NF için C_p eğrisinin eğimi T_m sıcaklığında ani bir artış sergiler. Düşük sıcaklıklarda C_p neredeyse lineer olarak azalmaktadır. C_p NP ve NT' de gözlendiği gibi her bir NF için Dulong-Petit değerini ($C_p \approx 25$ J/molK) alma eğilimindedir.



Şekil 4.27. Pb NF için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi.



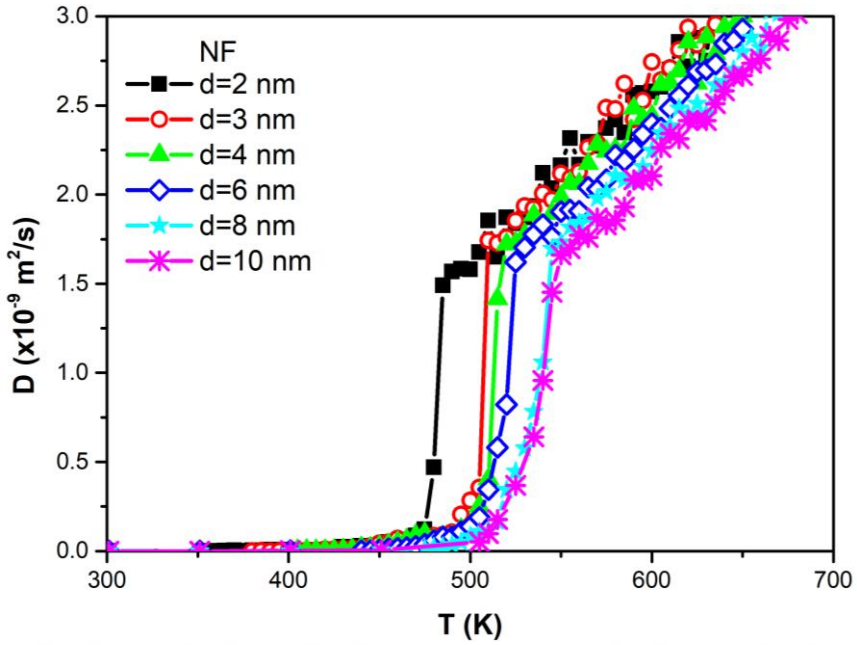
Şekil 4.28. Pb NF için ısı sığası C_p' nin sıcaklığa bağlı değişimi.



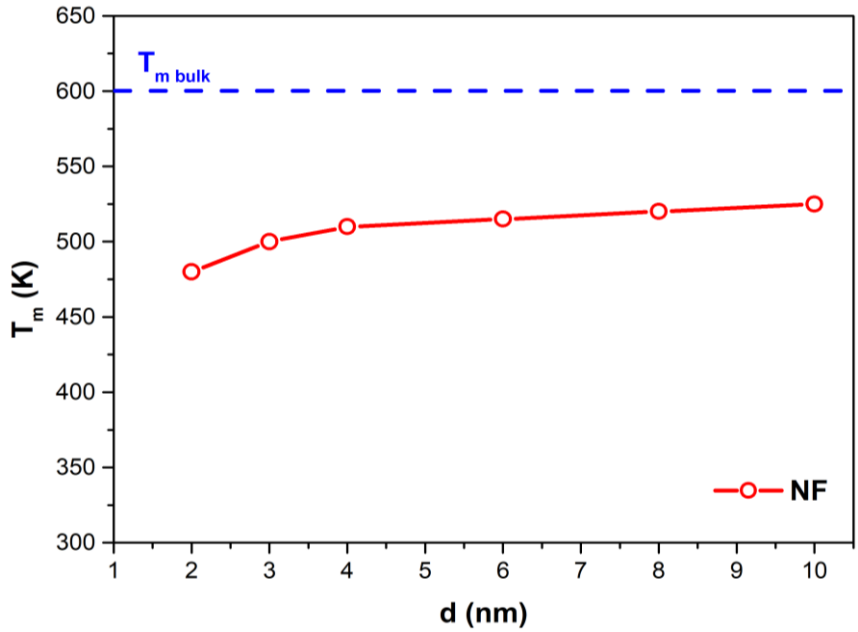
Şekil 4.29. Isıtma süresince farklı sıcaklıklarda Pb NF için ÇDF fonksiyonu.

Kalınlığı 2 ile 10 nm aralığında değişen Pb NF' lerin farklı sıcaklıklarda MD benzetişimden hesaplanan ÇDF fonksiyonları Şekil 4.29'da sergilenmektedir. Her bir NF için ÇDF 100 K' de dar ve yüksek genlikli ana bir pike ve onu takip eden daha düşük genlikli piklere sahiptir. 100 K' de ÇDF' nin pik konumlarının karakteristik davranışı NP ve NT' de olduğu gibi ideal bir fcc kristal örgü yapısındadır. Tüm NF' lerde sıcaklık arttıkça, en yakın komşu bağ uzunlukları hemen hemen değişmeden kalırken ÇDF' nin pikleri daha geniş ve sığ hale gelir. Her bir NF için ÇDF T_m noktasına kadar sahip olduğu kristal yapı düzenini koruma eğilimindedir. T_m noktasından sonra karakteristik sıvı faz davranışını sergiler.

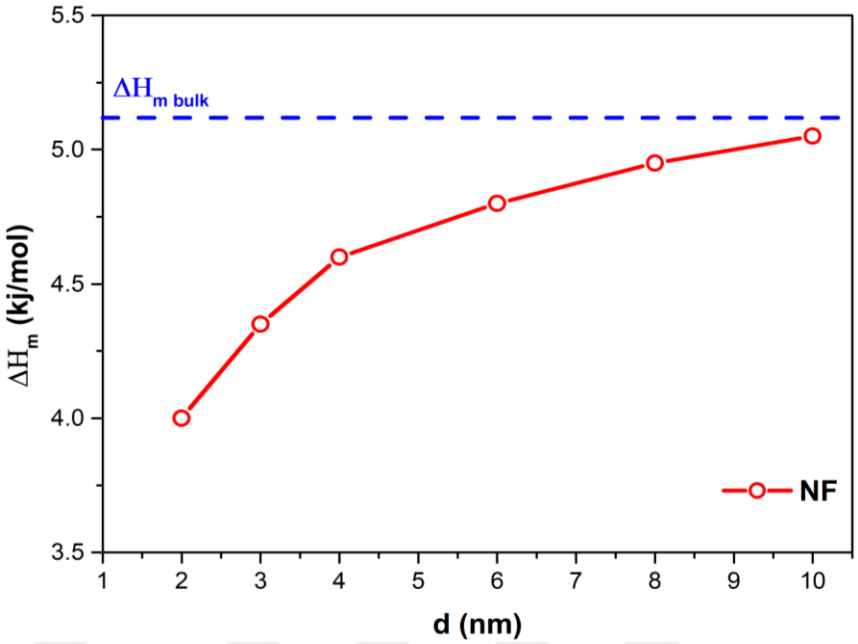
Farklı kalınlıktaki Pb NF' ler için MD benzetişiminden hesaplanan difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.30'da verilmektedir. Her bir NF için difüzyon katsayısı T_m sıcaklığında hızla artar. Bu artış, sistemi oluşturan atomların bulundukları örgü noktalarından kurtularak sistem içerisinde serbestçe hareket ettiğini göstermektedir. Yani, sistem katı fazdan sıvı faza geçer.



Şekil 4.30. Pb NF için difüzyon katsayının sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 4.31. Pb NF için erime sıcaklığının telin ebadına bağlı değişimi.

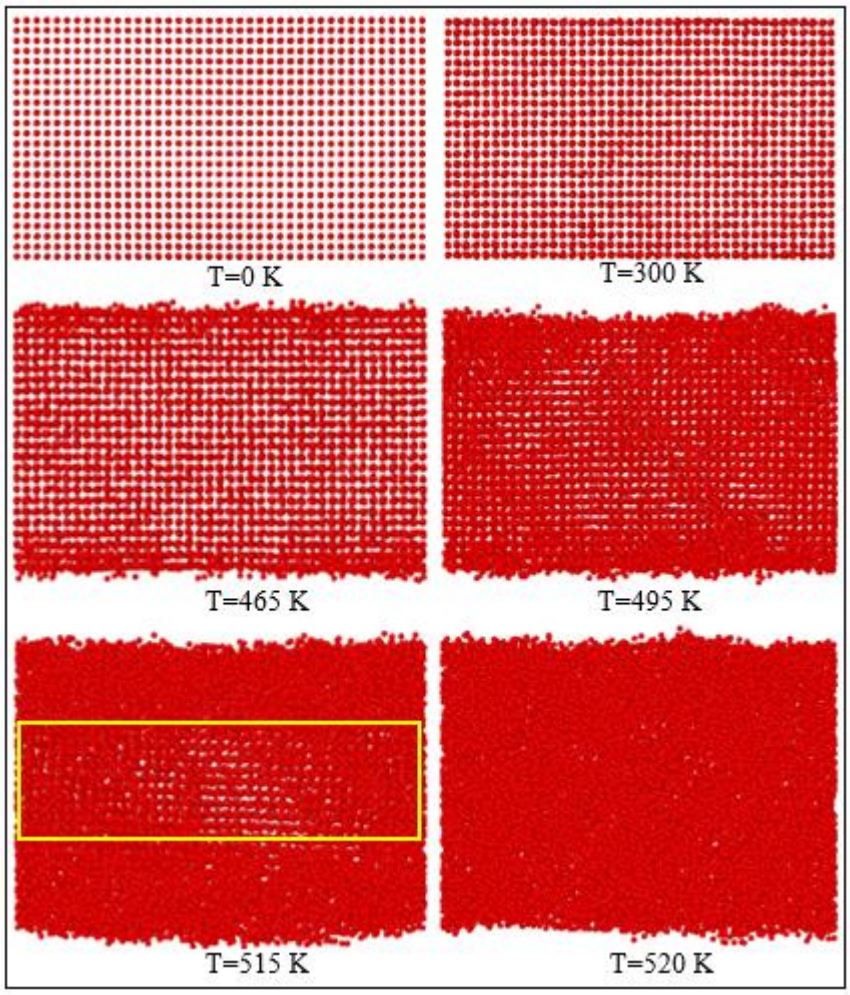


Şekil 4.32. Pb NF için erime entalpisinin telin ebadına bağlı değişimi.

Her bir Pb NF için MD benzetişiminden elde edilen T_m ve ΔH_m' nin telin kalınlığına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de gösterilmektedir. Hem T_m hem de ΔH_m telin kalınlığı artıkça artmaktadır. NF için gözlenen bu davranış NP ve NT' de gözlenen davranışa benzerdir. Ayrıca her bir NF için elde edilen T_m ve ΔH_m termal büyüklükleri yığınınkinden (bulk) küçüktür.

Pb NF' de erime mekanizmasının davranışını analiz etmenin en basit yolu atomik konfigürasyonun görünümünü sıcaklığa bağlı olarak izlemektir. Şekil 4.33'de, 6 nm kalınlığa sahip NF' nin farklı sıcaklıklarda MD benzetişiminden elde edilen atomik konfigürasyonun görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.33'de verilen anlık görüntülerden görüldüğü gibi, T=0 K' de NF ideal fcc kristal örgü düzenindedir. T=300 K' de atomlar bulundukları kristal örgü noktaları etrafında daha yoğun titreşim hareketi yapmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte bu titreşim hareketi daha da yoğun hale gelir. Sıcaklık T=465 K olduğunda NF' nin yüzeyindeki ([001] yönündeki yüzey normali) atomik düzen bozulmaya başlayarak sıvı benzeri bir katman oluşmaktadır. Ancak NF' nin iç bölgesi hala kristal yapısını korumaktadır. Bu sıvı katmanın kalınlığı erime noktasına kadar sıcaklık artışı ile birlikte NF' nin iç bölgesine doğru artar. Bu sıvı katman NF' nin yüzey erimesi yaptığının açık bir göstergesidir. Erime noktası T=515 K' de NF' nin iç bölgesinde hala kristal benzeri tabakalar mevcuttur. T=520 K' de sıvı katmanın dışındaki kristalimsi bölge homojen bir şekilde erir ve NF tamamen sıvı hale gelir. Bu sonuçlar Pb

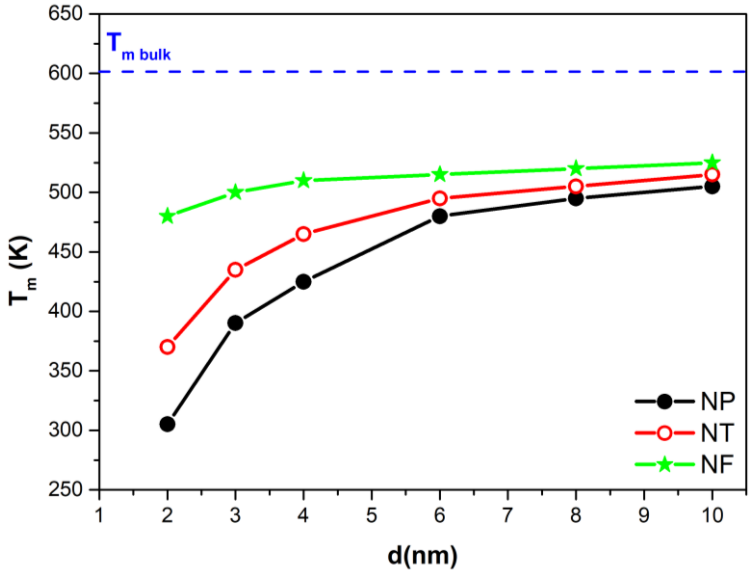
NF' nin erimesinin iki aşamada gerçekleştiğini gösterir. İlk olarak NF yüzey erimesi gerçekleştirir ve ardından yığındaki (bulk) gibi homojen olarak erir.



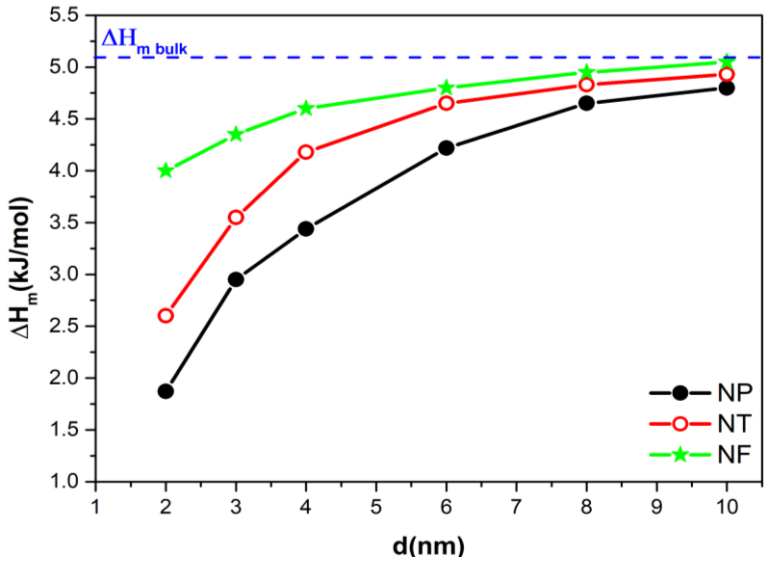
Şekil 4.33. Farklı sıcaklıklarda *d*=6 nm kalınlığa sahip Pb NF için atomik konfigürasyonun x-z düzlem kesitli anlık MD benzetişim görüntüleri.

Pb nanokristalinde boyut (dimension) etkisi

Buraya kadar olan kısımda Pb nanokristalin termal, yapısal ve dinamik özelliklerinin kristalin ebadına (size) ve şekline (shape) bağlı olarak nasıl değiştiği tartışıldı. Bu kısımda Pb nanokristalin boyut (dimension) etkisi ele alındı. Bu bağlamda, 0-D boyutlu NP, 1-D boyutlu NT ve 2-D boyutlu NF için erime noktası ve erime entalpisi gibi termal özelliklerin ebada göre değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de sırasıyla verilmektedir.



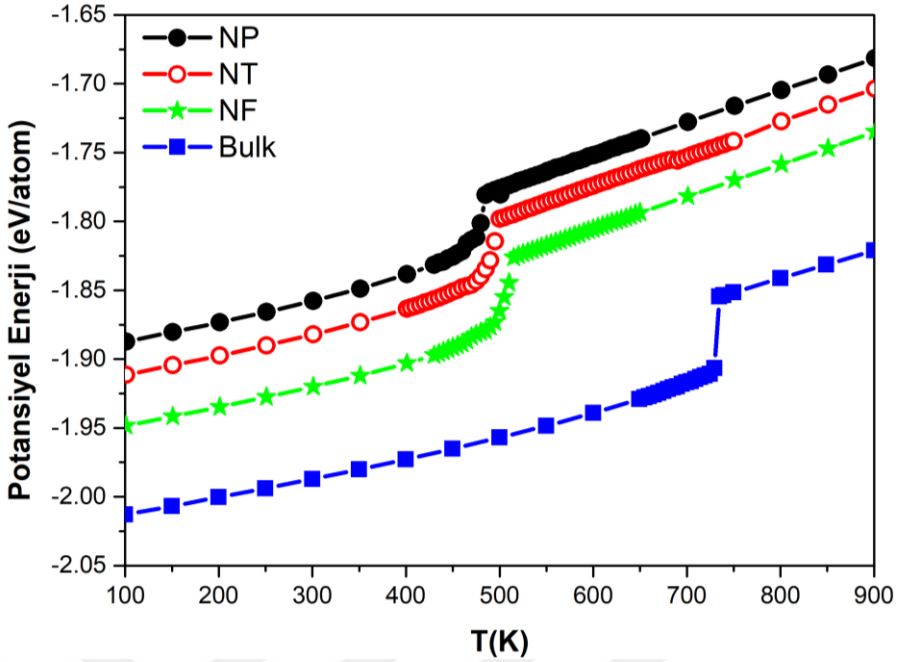
Şekil 4.34. Pb NP, NT ve NF için erime sıcaklığının nanokristalin ebadına bağlı değişimi.



Şekil 4.35. Pb NP, NT ve NF için erime entalpisinin nanokristalin ebadına bağlı değişimi.

Şekil 4.34 ve 4.35'den görüldüğü gibi, NP tüm ebatlarda en düşük erime noktasına ve erime entalpisine sahipken, NF en büyüğüne sahiptir. Her bir nanokristal türü için ebat artıkça hem erime noktası hem de erime entalpisi artmaktadır. Artış hızı küçük ebatlarda daha büyük iken ebat artıkça azalmaktadır. Ayrıca her bir nanokristalin erime noktası ve erime entalpisi yığınınkinden (bulk) daha küçüktür. Nanokristalin ebat değeri büyüdükçe erime noktası ve erime entalpi değerleri yığınınkine (bulk) yakınsamaktadır.

Şekil 4.36, aynı ebada (d=4nm) sahip her bir nanokristal türü ve yığın (bulk) için potansiyel enerjinin sıcaklığa göre değişimini göstermektedir.



Şekil 4.36. *d*=4 nm ebada sahip Pb NP, NT, NF ve yığın (bulk) için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Her bir sıcaklık değerinde, nanokristal türleri içinde potansiyel enerji NP için en büyük iken NF için en küçüktür. Her bir nanokristal türü için potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişiminin karakteristik davranışı benzer olmakla birlikte farklı sıcaklıklarda katı fazdan sıvı faza geçmektedir. Tüm nanokristallerin potansiyel enerjisi yığın (bulk) sisteminkinden büyüktür. Bunun nedeni nanokristallerin sahip oldukları yüzey etkilerindendir. Önceki bölümlerde vurgulandığı üzere, nanokristalin yüzey atom/hacim atom oranı nanokristalin ebadı küçüldükçe artmaktadır. Bu durum yüzey enerjinin artmasına dolayısıyla da potansiyel enerjinin artmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.36'da gözlenen sonuçlardan birisi nanokristalin boyutu (dimension) azaldıkça yüzey atom/hamim atom oranının artmasıdır. Çünkü 0-D boyutlu NP en büyük potansiyel enerjiye sahip iken NF en küçük potansiyel enerjiye sahiptir. Bu sonuçlar ışığında, Pb nanokristallerin termal, yapısal ve dinamik özellikleri üzerinde ebat ve şekil etsinin yanı sıra boyut (dimension) etkisinin de var olduğu açıktır.

4.5 Tartışma

Bu tezde, erime süreci boyunca Pb nanokristallerin termal, yapısal ve dinamik özelliklerinin nanokristalin ebadına, şekline ve boyutuna bağlı olarak nasıl değiştiği kapsamlı bir şekilde araştırıldı. İlk olarak MD benzetişiminde atomlar-arası etkileşmeleri

tanımlamak için kullanılan SC potansiyelinin Pb yığın (bulk) sistemi için test işlemleri gerçekleştirildi. Pb yığın sistemi için gerçekleştirilen MD benzetişim sonuçları literatürde var olan deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Bu karşılaştırmaya göre, MD sonuçları sistemin hem kristal hem de sıvı fazını doğru bir şekilde üretebilmektedir. Bu nedenle Pb nanokristallerin MD benzetişimlerinde atomlar-arası etkileşmeleri tanımlamak için SC potansiyeli kullanılmıştır. Pb nanokristalin termal, yapısal ve dinamik özellikleri üzerinde ebat, şekil ve boyut etsini incelemek için üç farklı nanokristal türüne ait MD benzetişim sonuçları yorumlandı:

i- Pb NP MD benzetişimi: NP' lerde şekil etkisini gözlemleyebilmek için küresel ve kesik sekiz yüzlü geometriye sahip iki farklı NP türü kullanıldı. Ayrıca her bir NP türü için ebat etkisini araştırabilmek için altı farklı ebada sahip NP ile çalışıldı. Erime süreci boyunca Pb NP MD benzetişiminden elde edilen sonuçlara göre, her bir NP türü için parçacığın ebadı azaldıkça erime sıcaklığı ve erime entalpisi azalmaktadır. KNP için elde edilen erime noktaları mevcut olan deneysel veri ile karşılaştırıldığında iyi bir uyum sergilemektedir. Bu uyum MD benzetişiminin doğru sonuçlar ürettiğinin açık bir göstergesidir. Sistemin potansiyel enerjisi azalan ebatla birlikte artmaktadır. Ebat azaldıkça yüzey atom/hacim atom oranı artığından yüzey atomlarının sistem üzerindeki etkileri daha baskın hale gelmektedir. Yüzey atomları hacim atomlarına göre açık bağlara sahip olduklarından yüksek yüzey gerilmesine sahiptir. Bu durum sistemin daha yüksek yüzey enerjisine sahip olmasına neden olur. Dolayısıyla sistem daha büyük potansiyel enerjiye sahiptir. Kesik sekiz yüzlü geometriye sahip NP' lerin aynı ebada sahip küresel geometrili NP' lere göre daha büyük erime noktasına ve erime entalpisine sahiptir. Nanoparçacığın erime mekanizmasını araştırabilmek için d=6 nm çapa sahip KNP yüzeyden başlayarak beş farklı bölgeye ayrıldı. Böylece her bir bölgedeki atomik hareketliliğin ölçüsü kolaylıkla belirlendi. Her bir bölge için farklı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayısı parçacığın çapına göre değişimi ile anlık MD görüntüleri izlenerek nanoparçacığın erime mekanizması tahmin edildi. Yüzey atomları hacim atomlarına göre eksik bağları olduğundan daha düşük sıcaklıklarda atomlar-arası bağların kırılmasıyla ortaya çıkan enerji kinetik enerjiye dönüşmektedir. Bu durum NP' nin yüzey bölgesindeki atomlarının sıvı benzeri rastgele hareket etmesini sağlamaktadır. Böylece NP' nin yüzey bölgesinde sıvı

benzeri bir tabaka oluşur. Oluşan bu sıvı benzeri tabaka NP' nin yüzey erimesi gerçekleştirdiğinin bir göstergesidir. Artan sıcaklıkla birlikte bu sıvı tabakanın kalınlığı artar. Sıvı tabaka belli bir kalınlığa ulaştıktan sonra ($\approx 2a_o$) NP homojen erime gerçekleştirerek tamamen erir.

ii- Pb NT MD benzetişimi: NT'lerde şekil etkisini gözlemleyebilmek için silindirik ve kare kesitli olmak üzere iki farklı geometrili NT ile çalışıldı. Ebat etkisini gözlemleyebilmek için tellerin yükseklikleri sabit tutularak altı farklı ebada sahip NT MD benzetişiminde kullanıldı. NP' de olduğu gibi, yüzey etkilerinden dolayı her iki NT türü için telin ebadı artıkça erime sıcaklığı ve erime entalpisi artarken potansiyel enerji azalmaktadır. Ayrıca, NT'nin şekli yani geometrisi değişince termal, yapısal ve dinamik özellikler değişmektedir. 6 nm > d ebada sahip NT'ler erime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda tel formlarını koruyamamaktadır. Örneğin, d=4 nm ebada sahip NT için erime sıcaklığının üzerinde yaklaşık olarak telin orta kısmı civarında bir boyun ortaya çıkmaktadır. Bu boyun artan sıcaklıkla incelir ve tel kırılarak NP formuna dönüşür. Bu davranış 6 nm < d ebada sahip NT'lerde gözlenmemektedir. NP' de olduğu gibi, NT için erime olayını araştırmak için d=6 nm ebada sahip SNT beş farklı bölgeye ayrıldı. Her bir bölgedeki atomik hareketlilik izlendiğinde NT ilk olarak yüzey erimesi ardından yığın (bulk) sistemde olduğu gibi homojen bir erime gerçekleştirmektedir.

iii- Pb NF MD benzetişimi: ebat etkisini gözlemleyebilmek için altı farklı film kalınlığına sahip NF ile çalışıldı. Yüzey etkiler NF içinde söz konusu olduğundan film kalınlığı artıkça potansiyel enerji azalırken erime sıcaklığı ve erime entalpisi artma eğilimindedir. NP ve NT' dekine benzer şekilde, NF' de erime yüzeyden başlamakta ve artan sıcaklıkla yüzeyde oluşan sıvı tabakanın kalınlığı artmaktadır. Daha sonra NF homojen bir erime gerçekleştirmektedir. Pb nanokristalinde boyut (dimension) etkisini gözlemleyebilmek için NP, NT ve NF için elde edilen erime sıcaklığı ve erime entalpisinin ebada bağlı değişimleri birbirleri ile karşılaştırıldı. Bu karşılaştırmaya göre, aynı ebada sahip NP, NT ve NF arasında en küçük erime sıcaklığı ve erime entalpisine NP sahip iken en büyüğüne NF sahiptir. Bu sonuç, aynı ebatlı nanokristaller arasında yüzey etkilerinin daha yoğun bir şekilde gözlendiği nano-yapının NP olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, Pb nanokristalinin termal, yapısal ve dinamik özellikleri nano-yapının ebadına (size), şekline (shape) ve boyutuna (dimension) bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, Pb nanokristalinde erime mekanizması iki aşamada gerçekleşir: ilk olarak nano-yapı yüzey erimesi ve ardından da homojen bir erime gerçekleştirir.

Bu tez, sıcaklık gibi dış etkiler altında Pb nanokristalinin erime mekanizması hakkında elde edilen bilginin yeni nesil nano-ölçekli cihaz tasarımları ve üretimi için gerekli temel bilgiye katkı sağlamakla birlikte benzer sistemler üzerine yapılacak deneysel ve teorik modellemelere bir zemin hazırlayacaktır.

KAYNAKLAR

Abbasi, N. M., Yu, H., Wang, L., Zain-ul-Abdin, Amer, W. A., Akram, M., Shan, J. (2015). Preparation of silver nanowires and their application in conducting polymer nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, *166*, 1–15. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.056

Alagarsi, A. (2011). *Introduction to nanomaterials*. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/259118068_Chapter_-_Introduction to Nanomaterıals.

Alder, B. J., & Wainwright, T. E. (1959). Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *The Journal of Chemical Physics*, *31*(2), 459–466. https://doi.org/10.1063/1.1730376

Andersen, H. C. (1980). Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, *72*(4), 2384–2393. https://doi.org/10.1063/1.439486

Ateş, H. & Bahçeci, E. (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part:C, Tasarım Ve Teknoloji*, *3*(2), 483–499.

Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., DiNola, A., & Haak, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, *81*(8), 3684–3690. https://doi.org/10.1063/1.448118

Bönnemann, H., & Richards, R. M. (2001). Nanoscopic Metal Particles − Synthetic Methods and Potential Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2001*(10), 2455–2480. https://doi.org/10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z

Bose, S., Galande, C., Chockalingam, S. P., Banerjee, R., Raychaudhuri, P., & Ayyub, P. (2009). Competing effects of surface phonon softening and quantum size effects on the superconducting properties of nanostructured Pb. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *21*(20), 205702. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/20/205702

Buffat, P., & Borel, J.-P. (1976). Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, *13*(6), 2287–2298. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2287

Çağin, T., Kimura, Y., Qi, Y., Li, H., Ikeda, H., Johnsonb, W. L., & Goddard, W. A. (1999). Calculation of Mechanical, Thermodynamic and Transport Properties of Metallic Glass Formers. *MRS Proceedings*, *554*, 43. https://doi.org/10.1557/PROC-554-43

Chen, J.-H., Lo, S.-C., Chao, C.-G., & Liu, T.-F. (2008). Microstructure and Properties of Pb Nanowires Fabricated by Casting. *Japanese Journal of Applied Physics*, *47*(6), 4815–4819. https://doi.org/10.1143/JJAP.47.4815

Chen, X. M., Fei, G. T., Cui, P., Zheng, K., & Zhang, R. L. (2007). Internal friction associated with the melting of Pb nanoparticles in an Al matrix. *Physics Letters A*, *363*(1–2), 150–153. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2006.10.071

Czoschke, P., Hong, H., Basile, L., & Chiang, T.-C. (2004). Quantum Beating Patterns

Observed in the Energetics of Pb Film Nanostructures. *Physical Review Letters*, *93*(3), 036103. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.036103

Daw, M. S., & Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, *29*(12), 6443–6453. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443

Dömekeli, Ü. (2011). *Nanomateryallerin Erime Sürecindeki Fiziksel Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyonu İle İncelenmesi*. Doktora tezi, Trakya Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Domekeli, U., Sengul, S., Celtek, M., & Canan, C. (2018). The melting mechanism in binary Pd 0.25 Ni 0.75 nanoparticles: molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine*, *98*(5), 371–387. https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1406671

Ercolessi, F. (1997). *A molecular dynamics primer*. Trieste: Spring College in Computational Physics, ICTP.

Evans, D. J., & Morriss, G. P. (1983). The isothermal/isobaric molecular dynamics ensemble. *Physics Letters A*, *98*(8–9), 433–436. https://doi.org/10.1016/0375-9601(83)90256-6

Frenkel, D. & Smit, B. (2002). *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-267351-1.X5000-7

Fuchs, K. (1938). The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, *34*(1), 100–108. https://doi.org/10.1017/S0305004100019952

Gear, C.W. (1971). *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Prentice-Hall Series in Automatic Computation, Engelwood Cli_s: Prentice-Hall.

Gerward, L. (1985). The bulk modulus and its pressure derivative for 18 metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *46*(8), 925–927. https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90095-2

Guder, V., & Sengul, S. (2020). Tensile strength and failure mechanism of hcp zirconium nanowires: Effect of diameter, temperature and strain rate. *Computational Materials Science*, *177*, 109551. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109551

Gülseren, O., Ercolessi, F., & Tosatti, E. (1998). Noncrystalline Structures of Ultrathin Unsupported Nanowires. *Physical Review Letters*, *80*(17), 3775–3778. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.3775

Harish, K. K., Nagasamy, V., Himangshu, B. & Anuttam K. (2018). Metallic Nanoparticle: A Review. *Biomed J Sci & Tech Res*, *4*(2), 3765. https://doi.org/10.26717/BJSTR.2018.04.001011

Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, *31*(3), 1695–1697. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695

Hosseini, S. H., Askari, M., & Ezzati, S. N. (2014). X-ray attenuating nanocomposite based on polyaniline using Pb nanoparticles. *Synthetic Metals*, *196*, 68–75. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.07.015

Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2008). Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *Accounts of Chemical Research*, *41*(12), 1578–1586. https://doi.org/10.1021/ar7002804

Karna, S. K., Li, C.-Y., Wu, C.-M., Hsu, C.-K., Wang, C.-W., & Li, W.-H. (2011). Observations of Large Magnetic Moments in Icosahedral Pb Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(18), 8906–8910.

https://doi.org/10.1021/jp1118212
Kim, E.-H., & Lee, B.-J. (2009). Size dependency of melting point of crystalline nano particles and nano wires: A thermodynamic modeling. *Metals and Materials International*, *15*(4), 531–537. https://doi.org/10.1007/s12540-009-0531-8
Kittel, C. (1986). *Introduction to the physics of the solid state* (University). John Wiley & Sons, Inc.
Lee, K.-S., & El-Sayed, M. A. (2006). Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(39), 19220–19225. https://doi.org/10.1021/jp062536y
Lewis, L. J., Jensen, P., & Barrat, J.-L. (1997). Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters. *Physical Review B*, *56*(4), 2248–2257. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.2248
Lu, H. M., Li, P. Y., Cao, Z. H., & Meng, X. K. (2009). Size-, Shape-, and Dimensionality-Dependent Melting Temperatures of Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(18), 7598–7602. https://doi.org/10.1021/jp900314q
Luo, Qiang; Wang, Xin-Qiang; He, Huan-Dian; Wu, Zhi-Min; Xiao, X.-Y. (2006). Molecular dynamics study on the non-monotonous size-dependence of the melting temperatures of silver, copper and platinum nanoclusters. *Journal of Synthetic Crystals*, *35*(2), 351.
Ma, W., & Zhang, X. (2013). Study of the thermal, electrical and thermoelectric properties of metallic nanofilms. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, *58*(1–2), 639–651. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.11.025
Machado, S. P. (2012). *Structural and mechanical properties of metallic nanowires: in the border between crystallinity and weird confugurations*. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.
Mackerle, J. (2005). Nanomaterials, nanomechanics and finite elements: a bibliography (1994–2004). *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, *13*(1), 123–158. https://doi.org/10.1088/0965-0393/13/1/008
May, G. J., Davidson, A., & Monahov, B. (2018). Lead batteries for utility energy storage: A review. *Journal of Energy Storage*, *15*, 145–157. https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008
Mayadas, A. F., & Shatzkes, M. (1970). Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces. *Physical Review B*, *1*(4), 1382–1389. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1382
Melchionna, S., Ciccotti, G., & Lee Holian, B. (1993). Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size. *Molecular Physics*, *78*(3), 533–544. https://doi.org/10.1080/00268979300100371
Moros, A., Rösner, H., & Wilde, G. (2011). Melting of faceted Pb nanoparticles at reduced latent heat. *Scripta Materialia*, *65*(10), 883–886. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.07.056
Muller, C. J., Krans, J. M., Todorov, T. N., & Reed, M. A. (1996). Quantization effects in the conductance of metallic contacts at room temperature. *Physical Review B*, *53*(3), 1022–1025. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1022
Nanda, K. K. (2009). Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model. *Pramana*, *72*(4), 617–628. https://doi.org/10.1007/s12043-009-0055-2
Nose, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics

methods. *The Journal of Chemical Physics*, *81*(1), 511–519. https://doi.org/10.1063/1.447334

Pan, D., Li, L., Tian, X., Wu, Y., Cheng, N., & Yu, H. (2019). A review on lead slag generation, characteristics, and utilization. *Resources, Conservation and Recycling*, *146*, 140–155. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.03.036

Pawar, V. K., Singh, Y., Meher, J. G., Gupta, S., & Chourasia, M. K. (2014). Engineered nanocrystal technology: In-vivo fate, targeting and applications in drug delivery. *Journal of Controlled Release*, *183*, 51–66. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.03.030

Pb. (n.d.). (2024). Retrieved from https://www.nuclear-power.com/lead-specific-heat-latent-heat-vaporization-fusion/

Rafii-Tabar, H., & Sulton, A. P. (1991). Long-range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys. *Philosophical Magazine Letters*, *63*(4), 217–224. https://doi.org/10.1080/09500839108205994

Rahman, A., & Stillinger, F. H. (1974). Propagation of sound in water. A molecular-dynamics study. *Physical Review A*, *10*(1), 368–378. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.10.368

Ridings, K. M., Aldershof, T. S., & Hendy, S. C. (2019). Surface melting and breakup of metal nanowires: Theory and molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, *150*(9). https://doi.org/10.1063/1.5086435

Ridings, K. M., & Hendy, S. C. (2022). Nanowire melting modes during the solid–liquid phase transition: theory and molecular dynamics simulations. *Scientific Reports*, *12*(1), 20052. https://doi.org/10.1038/s41598-022-24654-z

Rodríguez, I., Valladares, R., Valladares, A., Hinojosa-Romero, D., Santiago, U., & Valladares, A. (2021). Correlation: An Analysis Tool for Liquids and for Amorphous Solids. *Journal of Open Source Software*, *6*(65), 2976. https://doi.org/10.21105/joss.02976

Ruditskiy, A., Choi, S.-I., Peng, H.-C., & Xia, Y. (2014). Shape-controlled metal nanocrystals for catalytic applications. *MRS Bulletin*, *39*(8), 727–737. https://doi.org/10.1557/mrs.2014.167

Sau, T. K., Rogach, A. L., Jäckel, F., Klar, T. A., & Feldmann, J. (2010). Properties and Applications of Colloidal Nonspherical Noble Metal Nanoparticles. *Advanced Materials*, *22*(16), 1805–1825. https://doi.org/10.1002/adma.200902557

Sengul, S. (2020). Evolution of local structure during melting of $Zr_{0.7}Pd_{0.3}$ nanowires by molecular dynamics simulations. *Vacuum*, *174*, 109197. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109197

Smith, W., & Forester, T. R. (1996). DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *Journal of Molecular Graphics*, *14*(3), 136–141. https://doi.org/10.1016/S0263-7855(96)00043-4

Sperling, R. A., Rivera Gil, P., Zhang, F., Zanella, M., & Parak, W. J. (2008). Biological applications of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, *37*(9), 1896. https://doi.org/10.1039/b712170a

Stern, H. A. (2004). Simple algorithm for isothermal–isobaric molecular dynamics. *Journal of Computational Chemistry*, *25*(5), 749–761. https://doi.org/10.1002/jcc.20001

Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, *18*(1), 015012. https://doi.org/10.1088/0965-

0393/18/1/015012
Sun, R., Feng, Z., Gao, S., Liu, P., Qi, H., & Song, N. (2020). Using molecular dynamic simulations to describe the solid-liquid phase transition of lead nanoparticles with different nano-geometries. *IOP SciNotes*, *1*(2), 024807. https://doi.org/10.1088/2633-1357/abae79
Suresh, K. S. (2021). Retrieved from https://vijayacollege.ac.in/wp-content/uploads/2021/05/Nanomaterials-.pdf
Sutton, A. P., & Chen, J. (1990). Long-range Finnis–Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, *61*(3), 139–146. https://doi.org/10.1080/09500839008206493
Thangarasu, S., Palanisamy, G., Roh, S.-H., & Jung, H.-Y. (2020). Nanoconfinement and Interfacial Effect of Pb Nanoparticles into Nanoporous Carbon as a Longer-Lifespan Negative Electrode Material for Hybrid Lead–Carbon Battery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *8*(23), 8868–8879. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03461
Untiedt, C., Rubio, G., Vieira, S., & Agraït, N. (1997). Fabrication and characterization of metallic nanowires. *Physical Review B*, *56*(4), 2154–2160. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.2154
Vashaee, D., & Shakouri, A. (2004). Improved Thermoelectric Power Factor in Metal-Based Superlattices. *Physical Review Letters*, *92*(10), 106103. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.106103
Verlet, L. (1967). Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, *159*(1), 98–103. https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98
Verlet, L. (1968). Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions. *Physical Review*, *165*(1), 201–214. https://doi.org/10.1103/PhysRev.165.201
Wang, Y., Teitel, S., & Dellago, C. (2005). Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, *122*(21), 214722. https://doi.org/10.1063/1.1917756
Waseda, Y. (1980). *"The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquid and Amorphous Solid*. McGraw-Hill, New York.
Wolf, E. L. (2006). *Nanophysics and Nanotechnology*. https://doi.org/10.1002/9783527618972
Wronski, C. R. M. (1967). The size dependence of the melting point of small particles of tin. *British Journal of Applied Physics*, *18*(12), 1731–1737. https://doi.org/10.1088/0508-3443/18/12/308
Wu, W., Pavloudis, T., Verkhovtsev, A. V, Solov'yov, A. V, & Palmer, R. E. (2022). Molecular dynamics simulation of nanofilament breakage in neuromorphic nanoparticle networks. *Nanotechnology*, *33*(27), 275602. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac5e6d
Yang, C., Wong, C. P., & Yuen, M. M. F. (2013). Printed electrically conductive composites: conductive filler designs and surface engineering. *Journal of Materials Chemistry C*, *1*(26), 4052. https://doi.org/10.1039/c3tc00572k
Zhang, D. L., & Walker, H. (2004). Precipitation, melting and solidification of embedded Pb nanoparticles in mechanically milled Al–10 wt.% Pb powders. *Materials Science and Engineering: A*, *375–377*, 985–991. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.232
Zhang, Q., Li, Q.-K., & Li, M. (2015). Internal stress and its effect on mechanical strength of metallic glass nanowires. *Acta Materialia*, *91*, 174–182.

https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.029
Zhao, Y., Zhang, Z., & Dang, H. (2004). Fabrication and Tribological Properties of Pb Nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, *6*(1), 47–51. https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000023223.79545.af

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : **Derya ERASLAN**

Yabancı Dil : **İngilizce**

Eğitim(Mezuniyetler)

- Trakya Üniversitesi- Eğitim Fakültesi- Ortaöğretim Alan Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans- Edirne
- Trakya Üniversitesi- Fen Edebiyat Fakültesi-Fizik Anabilim Dalı-Edirne
- 1. Murat Anadolu Lisesi –Edirne
- Atatürk Ortaokulu- Edirne
- Trakya Birlik İlköğretim Okulu- Edirne

Mesleki Tecrübe

2003-2004 yıllarında Edirne LEM Dershanesinde öğretmenliğe başladım. Daha sonra 2004-2010 yılları arasında Çorlu Uğur Dershanesinde, 2010-2012 yılları arasında Edirne Final Dershanesi, 2012-2023 yılları arasında Bilfen Eğitim Kurumlarında Fizik-Fen Bilimleri öğretmeni olarak görev yaptım.